

Università degli Studi di Firenze

Dipartimento di Chimica

*Scuola di Dottorato in Scienze
Dottorato in Scienze Chimiche XXI Ciclo*

Settore disciplinare CHIM-01



*Studio del trasporto a lungo raggio (LRT) e del
destino ambientale di
composti organici persistenti (POPs)*

Tesi di Dottorato di

Tania Martellini

Tutor

Prof. Luciano Lepri

Coordinatori

Prof. Giacomo Martini

Prof. Gianni Cardini

Firenze, Gennaio 2006 - Dicembre 2008

*A Babbo, Mamma
e Federica*

"Non fa scienza senza lo ritenere, avere inteso. "

Dante Alighieri –Paradiso, Canto V

INDICE

1. Introduzione

- 1.1. I composti organici persistenti
 - 1.1.1. Volatilità dei POPs
 - 1.1.2. Trasporto degli inquinanti
 - 1.1.3. Persistenza
 - 1.1.4. Teoria della distillazione globale
 - 1.1.5. Tossicità dei POPs
 - 1.1.6. Legislazione internazionale
- 1.2. I pesticidi organici clorurati
 - 1.2.1. Esaclorocicloesano (HCHs)
 - 1.2.2. Diclorodifeniltricloroetano (DDT)
 - 1.2.3. Eptaclor
 - 1.2.4. Esaclorobenzene (HCB)
- 1.3. Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)
- 1.4. I polibromodifenileteri (PBDEs)
- 1.5. L'ambiente montano
- 1.6. L'Antartide
- 1.7. Scopo della tesi

2. Parte Sperimentale

- 2.1. Studio della distribuzione dei POPs in regioni montane : Campagna di campionamento nelle Alpi Francesi (progetto Galileo)
- 2.2. Metamorfismo della neve
 - 2.2.1. Metamorfismo del gradiente debole
 - 2.2.2. Metamorfismo del gradiente elevato
 - 2.2.3. Metamorfismo da fusione
 - 2.2.4. Metamorfismo meccanico
- 2.3. Superficie specifica della neve

- 2.3.1. Misura della superficie specifica della neve
 - 2.4. Misure fisiche della neve
 - 2.5. Meccanismo di lavaggio dell'aria dai POPs
 - 2.5.1. Interazione neve-inquinante
 - 2.6. Studio della distribuzione dei POPs in un'area ad elevata latitudine :
Campagna di campionamento in Antartide (PNRA).
 - 2.7. Campionamento
 - 2.7.1. Campionamento neve
 - 2.7.2. Campionamento aria
 - 2.7.3. Campionamento di acqua marina
 - 2.7.4. Campionamento di Krill (*Euphasia Superba*)
 - 2.8. Filtrazione di campioni di acqua di mare e neve
 - 2.9. Estrazione campioni
 - 2.9.1. Estrazione e concentrazione dei campioni di acqua di mare e neve
 - 2.9.2. Estrazione purificazione e concentrazione dei campioni di PUF
 - 2.9.3. Estrazione e concentrazione dei campioni di particolato totale (PTS)
 - 2.9.4. Frazionamento degli estratti
 - 2.9.5. Estrazione, purificazione e concentrazione campioni di Krill (Kannan et al,1998)
 - 2.10. Determinazione dei composti presenti nei campioni analizzati
- 3. Determinazione di POPs in campioni di neve e aria prelevati sulle Alpi Francesi**
- 3.1. Assorbimento dei POPs su neve naturale (Dominè et al.,2007)
 - 3.1.1. Adsorbimento di fenantrene gassoso su neve naturale a temperatura e superficie specifica controllata
 - 3.1.2. Stima dei tempi di equilibrio del sistema
 - 3.1.3. Parte sperimentale
 - 3.1.4. Determinazione della concentrazione di fenantrene adsorbito sui campioni di neve
 - 3.1.5. Risultati dell'esperienza

3.1.6. Conclusioni

3.2. Determinazione di α e γ esaclorocicloesano in campioni di aria e neve

3.2.1. Concentrazioni degli isomeri α e γ esaclorocicloesano nei campioni di aria e neve

3.2.2. Equilibrio e flusso di esaclorocicloesani all'interfaccia aria/neve

3.3. Determinazione della concentrazione di IPA nei campioni di aria e di neve

3.4. Determinazione di contaminanti emergenti: Polibromodifenileteri (PBDEs)

4. Concentrazioni di POPs in campioni di acqua, aria e biota prelevati in Antartide

4.1. Campioni di acqua di mare

4.1.1. Esaclorobenzene (HCB)

4.1.2. Esaclorocicloesani (HCHs)

4.2. Campioni di aria

4.2.1. DDT e suoi metabolici

4.2.2. Esaclorocicloesani (HCHs)

4.2.3. Esaclorobenzene (HCB)

4.2.4. Eptaclor

4.2.5. Polibromodifenileteri (PBDEs)

4.3. Campioni di Biota (Krill)

4.3.1. HCHs

4.3.2. HCB

4.3.3. PBDEs

5. Conclusioni

6. Bibliografia

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1. INTRODUZIONE

1.1 – I COMPOSTI ORGANICI PERSISTENTI (POP_s)

Nel corso del XX secolo sono stati prodotti circa 100.000 composti sintetici, la maggior parte dei quali sono stati utilizzati principalmente in campo industriale ed agricolo. Tali composti sono stati rilasciati nell'ambiente sia in maniera diretta, come prodotti dell'industria chimica, che indirettamente, come sottoprodotti e scarichi industriali. Molti di questi sono definiti Composti Organici Persistenti (Persistent Organic Pollutants – POPs).

Sono stati classificati come POPs sostanze organiche appartenenti ad alcune classi di composti sintetici aventi le seguenti caratteristiche:

- Persistenza*: essendo resistenti ai normali processi di degradazione naturale (biologica, chimica e fotochimica), hanno una capacità di accumulo e permanenza nell'ambiente per periodi molto lunghi dopo la loro immissione.

- *Bioaccumulabilità*: essendo liposolubili tendono a concentrarsi nei tessuti adiposi degli esseri viventi e biomagnificano, trasferendosi da un organismo all'altro, nella catena trofica (Fernandez et al., 2001).

- Tossicità*: per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea possono comportare rischi acuti, gravi o cronici per la salute e, talora, provocare la morte dell'organismo. Sebbene vengano metabolizzati dagli organismi, alcuni prodotti risultano più persistenti (per esempio DDT) o più tossici (per esempio Eptaclor e Clordano) rispetto ai composti chimici originali.

- Trasporto a lunga distanza (LRT – Long Range Transport)*: possono essere ritrovati anche in zone molto lontane dalla loro sorgente di emissione puntuale grazie all'azione dei venti, attraverso l'acqua per adsorbimento di molecole meno idrofobe o attraverso specie migratorie che hanno accumulato gli inquinanti nei tessuti (Hargrave et al., 1988).

Le caratteristiche di persistenza e di trasporto a lunga distanza rendono questi composti inquinanti ubiquitari (Bargagli, 2005; Allsopp et al., 1999; Jones and Voogt 1999) e le concentrazioni determinate in regioni remote sono spesso dello stesso ordine di grandezza di quelle determinate in zone industrializzate.

Questa classe di composti comprende prodotti e sottoprodotti di lavorazioni industriali (per esempio: policlorobifenili (PCBs), policlorodibenzo-p-diossine e furani (PCDD/Fs), polibromodifenileteri (PBDEs), alcuni pesticidi come il DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano) e i suoi metaboliti (toxafene, clordano, esaclorocicloesani (HCHs), esaclorobenzene (HCB), eptaclor) e composti derivanti da processi di combustione come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Tali contaminanti si ritrovano nell'ambiente e si accumulano nei tessuti non come singole molecole, ma come miscele complesse. Queste loro caratteristiche rendono più complicato riuscire a capire quale sia la loro pericolosità e, sebbene negli ultimi anni la ricerca si sia molto focalizzata su questo argomento, ancora non è ben chiara quale sia la reale tossicità che i POPs esercitano sull'ambiente e gli organismi (UNEP,2002; Allsopp et al., 1999).

In tabella 1.1.1 sono riassunte le proprietà e i criteri per poter definire una sostanza come composto organico persistente.

Tabella 1.1.1 – Criteri adottati dal gruppo scientifico della Comunità Europea (UN ECE 1998) per identificare i POPs

PROPRIETA'	CRITERI
Potenziale per LRT	Tensione di vapore < 1000Pa Emivita in atmosfera > 2 giorni Presenza della sostanza in regioni remote
Persistenza	Emivita in acqua > 2 mesi Emivita nel suolo > 6 mesi Emivita nei sedimenti > 6mesi
Bioaccumulabilità	Log Kow > 5 Fattore di bioconcentrazione > 5000 Evidenza di alta tossicità

1.1.1 – Volatilità dei POPs

Le pressioni di vapore saturo dei POPs sono comprese tra i $7,5 \times 10^{-10}$ Pa per alcune PCDD e 2,7 Pa per α -HCH a 25°C (Tabella 1.1.2) (i VOCs presentano, invece, pressioni di vapore saturo nell'ordine di 1000 - 10000 Pa). Questi valori bassi di P_{sat} (mostrati in Tabella 1.1.2) ne permettono la determinazione atmosferica anche in tracce (Hargrave et al., 1988).

Tabella 1.1.2– Pressione di vapore saturo (P_{sat}) a 25°C dei POPs ottenute in diversi studi.

Classe	Composto	P_{sat} a 25°C, Pa
Organoclorurati	p-p' DDT	$2.10 \cdot 10^{-6}$
	p-p' DDE	$8.00 \cdot 10^{-4}$
	p-p' DDD	$1.80 \cdot 10^{-4}$
	α - HCH	2.67
	β – HCH	$2.84 \cdot 10^{-2}$
	γ – HCH	$1.25 \cdot 10^{-3}$
	Eptaclor	$5.33 \cdot 10^{-2}$
	PCB	$1.00 \cdot 10^{-2}$
	PCDD	$7.47 \cdot 10^{-10}$
	PCDF	$5.0 \cdot 10^{-6}$
PBDE	Mono	$4.69 \cdot 10^{-5}$
	Penta	$7.50 \cdot 10^{-5}$
IPA	Acenaftilene	$8.90 \cdot 10^{-1}$
	Fenantrene	$1.60 \cdot 10^{-2}$
	Coronene	$2.00 \cdot 10^{-10}$
Altri composti		
Acetone		$4.0 \cdot 10^{-4}$
Formaldeide		$1.7 \cdot 10^{-3}$

L' equilibrio di condensazione dei POPs in fase acquosa è dato dall'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$P_{\text{sat}} = P_0 \exp \left(\frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right)$$

Dove P_0 e T_0 sono costanti (condizioni standard 298 K e 1 atm), ΔH_{vap} è l'entalpia di vaporizzazione, R è la costante universale dei gas e T la temperatura.

Dall' equazione si vede che la pressione di vapore saturo del gas in tracce dipende dalla temperatura. Se la pressione parziale di un qualsiasi POP è costante per piccole diminuzioni di temperatura la soglia di condensazione può essere superata, cosa che non avviene per i VOCs, che hanno valori di P_{sat} superiori di diversi ordini di grandezza. Si parla, in tal caso, di semi-volatilità dei POPs : a temperature elevate sono presenti nell'atmosfera in forma gassosa, mentre a temperature basse condensano. Questo fenomeno prende il nome di “*condensazione fredda*”.

1.1.2 – Trasporto degli inquinanti

La distribuzione globale dei POPs sta diventando uno dei principali problemi ambientali nell'ultima decade; una delle peculiarità della loro distribuzione globale è l'accumulo di questi composti nei vari compartimenti ambientali situati ad elevate latitudini. Per poter spiegare la tendenza di questi composti a concentrarsi in aree remote è stato proposto un modello di trasporto noto come modello di distillazione globale secondo cui una sostanza viene trasportata e si muove nell'ambiente in base sia alle proprietà chimico-fisiche della sostanza stessa che a fattori ambientali, quali la temperatura. In generale, una sostanza che presenta alta volatilità viene trasportata soprattutto in atmosfera mentre, se presenta alta solubilità, viene maggiormente coinvolta in un trasporto oceanico. In figura 1.1.1 sono mostrati i principali processi ambientali che si verificano durante il trasporto a lungo raggio dei POPs.

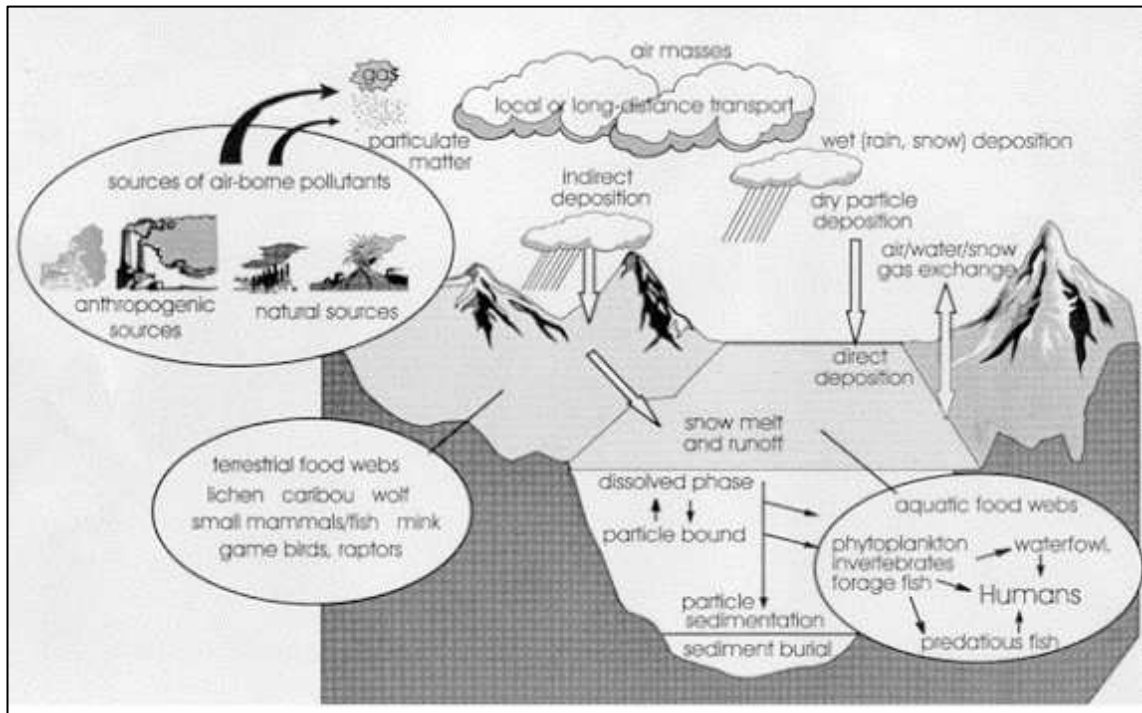


Figura 1.1.1- *Principali processi ambientali che si verificano durante il trasporto a lungo raggio dei POPs*

Il trasporto atmosferico permette agli inquinanti con elevata volatilità lunghi e veloci spostamenti per cui, mediante lo studio delle traiettorie delle masse d'aria è stato possibile spiegare la presenza nelle regioni polari di POPs prodotti in zone tropicali e temperate (Halsall et al,1997; Stern et al,1997). Il trasporto a lungo raggio di POPs meno volatili è, invece, generalmente legato al loro possibile adsorbimento sul materiale particolato (Marshall 1996). Le concentrazioni atmosferiche degli inquinanti, di solito inferiori rispetto agli altri compartimenti ambientali, variano con le stagioni; infatti concentrazioni basse sono state riscontrate nei mesi freddi in relazione anche alla variazione delle proprietà partitive e in funzione della temperatura, mentre, nei mesi estivi, queste sono risultate più alte in concomitanza a processi di evaporazione dei POPs dalla superficie terrestre.

Il trasporto oceanico degli inquinanti risulta più lento rispetto a quello atmosferico ma questo compartimento ambientale ha anche un'altra importante funzione ossia quella di fungere da deposito di inquinanti. E' stato stimato, infatti, che gli oceani contengono più del 60% di PCBs (Tanabe, 1998), e sono un importante deposito per gli HCHs (Strand and Hov, 1996).

1.1.3 – Persistenza

Il parametro fondamentale per valutare la possibilità di una sostanza di andare incontro a un trasporto a lunga distanza è il *tempo di residenza atmosferico* o *tempo di emivita* (τ_{α}). Il tempo di residenza di una sostanza in un determinato compartimento ambientale è definito come il tempo necessario perché la concentrazione del composto si riduca del 50% rispetto a quella iniziale. L'emivita dipende dai processi di rimozione e degradazione a cui va incontro un composto in atmosfera, di conseguenza dipende anche dalle sue proprietà chimico-fisiche e dalle condizioni ambientali. τ_{α} può assumere valori molto differenti per i POPs, può variare, infatti, da ore ad anni; all'aumentare del valore di τ_{α} aumenta la probabilità che un certo composto possa coprire distanze maggiori durante il trasporto atmosferico.

Queste sostanze si ritrovano in diverse matrici ambientali quali aria, acqua, suolo, organismi e sedimenti; il destino di ogni composto dipende dalla sua affinità con le varie matrici che è legata a sua volta ad alcune proprietà chimico-fisiche caratteristiche di ogni composto:

- ❖ il punto di fusione (in gradi Celsius °C o Kelvin K): la temperatura alla quale un solido si trasforma in liquido. Questo parametro indica la presenza di una sostanza allo stato solido o liquido in determinate condizioni di temperatura e pressione (di solito 1 atm)
- ❖ la tensione di vapore (in Pascal Pa o atmosfere atm): la pressione esercitata dal vapore di una sostanza in equilibrio con la sua fase pura, che può essere sia solida che liquida. Questa proprietà indica la tendenza dei composti a passare dallo stato solido o liquido a quello gassoso, indipendentemente dalla pressione atmosferica, e serve per determinare la volatilità e quindi la tendenza a ripartirsi, preferenzialmente, in una matrice solida, liquida o gassosa.
- ❖ la solubilità in acqua (in mol/m³): la quantità di una sostanza che si dissolve completamente in una certa quantità di acqua ad una data temperatura.

Oltre alle caratteristiche specifiche di ogni composto molto importanti nella determinazione del destino di queste molecole sono le proprietà partitive.

Il coefficiente di ripartizione di una sostanza tra due fasi A e B, ad una determinata temperatura, è il rapporto tra le concentrazioni di questa nelle 2 diverse fasi all'equilibrio:

$$K_{ab} = C_a/C_b$$

I valori del K_{ab} sono adimensionali e vengono di solito espressi con il log K_{ab} . I coefficienti di ripartizione più usati nelle indagini ambientali sono il coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (K_{ow}) e quello aria-acqua (K_{aw}).

Il coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua si ottiene dal rapporto delle concentrazioni della sostanza in una fase di ottanolo e in una fase acquosa ed esprime la tendenza della molecola a ripartirsi preferenzialmente in una fase organica (apolare) o acquosa (polare). Questo coefficiente dipende dalle caratteristiche di idrofilia e idrofobia della molecola stessa. I valori di K_{ow} per le sostanze organiche possono variare in un range di 12 ordini di grandezza, tra 10^{-4} per l'erbicida paraquat e 10^8 per l'ultimo grado di clorurazione crescente dei PCB, il decaclorobifenile.

Il coefficiente di ripartizione aria-acqua (K_{aw}) è il rapporto tra le concentrazioni di una sostanza presente in fase acquosa e diffusa in aria:

$$K_{aw} = (P/RT)/S_a \quad \text{dove } S_a = P/RT \text{ è la solubilità in aria}$$

(P è la tensione di vapore (Pascal), T la temperatura (K) e R (= 8,314 JK⁻¹mol⁻¹) è la costante dei gas).

Il K_{aw} indica la tendenza di una sostanza a ripartirsi maggiormente in aria o acqua; se K_{aw} è < 10^{-5} il composto rimane nella fase acquosa, se il K_{aw} è > 10^{-5} il composto si diffonde preferibilmente nell'aria (Bacci, 1994).

Molti composti appartenenti alla classe dei POPs sono lipofili e hanno bassa solubilità. I loro alti coefficienti di ripartizione ottanolo-acqua K_{ow} permettono a queste sostanze di accumularsi nel tessuto adiposo degli organismi e bioaccumularsi lungo la catena alimentare. Le specie ai vertici della catena alimentare, tra cui l'uomo, sono quindi più a rischio, infatti la via principale di assunzione dei POPs è la dieta; a causa della loro elevata lipofilità l'assunzione

di queste sostanze può causare danni all'organismo (es.: disfunzioni del sistema immunitario, endocrino e riproduttivo, malformazioni, morte) (Brouwer et al,1995; Bosld and Van den Berg,1994; Safe 1993; Peterson et al,1993). Tuttavia è difficile stabilire una relazione di causa-effetto tra un composto e uno specifico effetto biologico, anche perché molto spesso si presentano nell'ambiente non come composto singolo ma come una miscela di composti (vedi paragrafo 1.1.5).

1.1.4 – Teoria della distillazione globale (Wania & Mackay, 1996)

I POPs hanno caratteristiche chimico-fisiche tali per cui nelle regioni tropicali e subtropicali la temperatura favorisce la loro evaporazione dalle superfici terrestri e acquatiche e, nelle regioni a più elevate latitudini, caratterizzate da temperature più basse, viene favorito il loro deposito, umido o secco, sul suolo e nell'acqua. La migrazione verso latitudini più elevate non avviene in un solo step ma tramite una serie di cicli successivi di evaporazione e deposizione chiamati anche “effetto *grass-hopper*” (Wania et al., 1996) che danno origine a un movimento lento e graduale e dipendono sia dalle variazioni stagionali che giornaliere e dalla temperatura. I POPs più volatili tendono a rimanere nell'aria e a migrare più velocemente verso i poli mentre quelli meno volatili tendono a ripartirsi nell'acqua, nel suolo, sulla vegetazione nelle regioni a basse latitudini dove di solito vengono rilasciati (Wania et al., 1996). Durante il trasporto, quindi, miscele complesse tenderanno ad essere “frazionate”, ossia saranno soggette ad una separazione latitudinale in cui i composti più pesanti e meno volatili saranno depositati non lontano dalle fonti di emissione, quelli più leggeri invece tenderanno a migrare verso le regioni più distanti e fredde prima di ricondensare (Figura 1.1.2). Questo meccanismo di trasporto prende il nome di modello di “distillazione globale” ed è stato proposto da Wania e Mackay nel 1996.

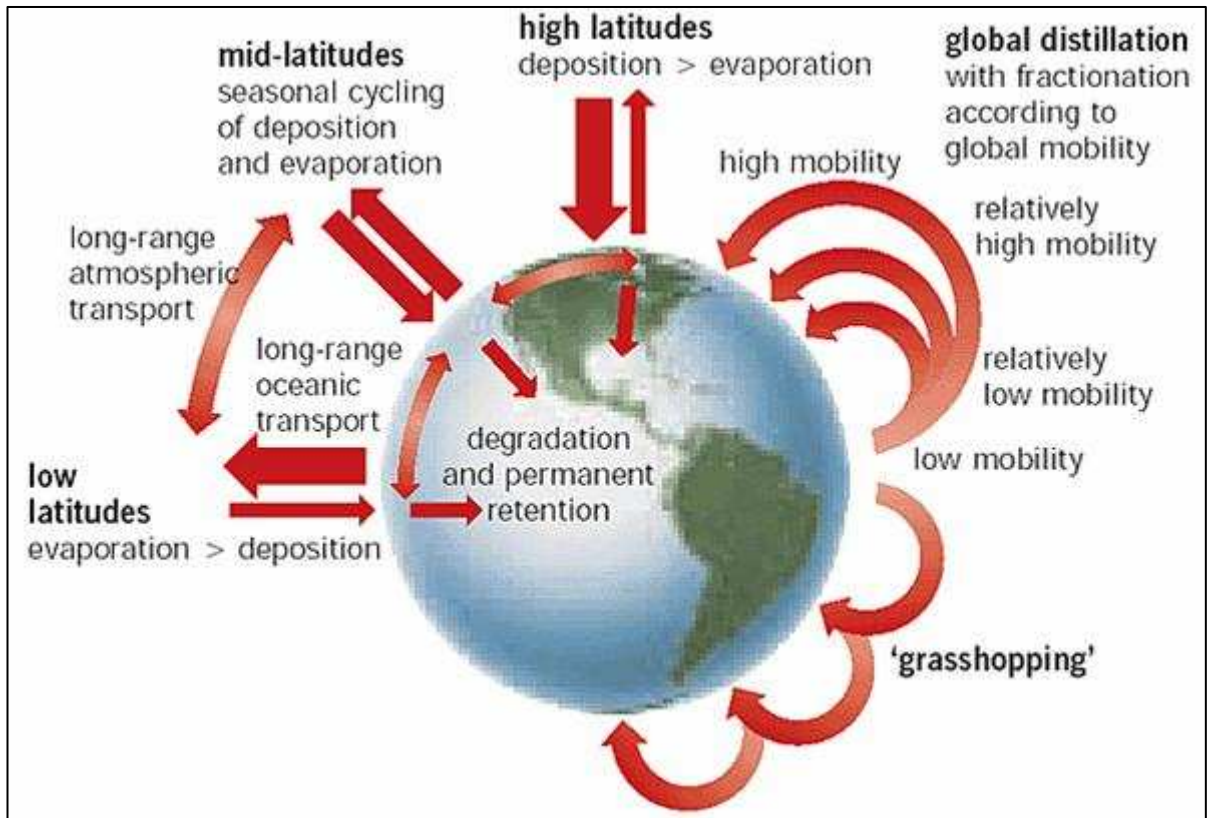


Figura 1.1.2 - Meccanismi di trasporto globale dei POPs secondo il modello di distillazione globale

Il movimento di questi composti nell'ambiente può essere paragonato ad un sistema cromatografico in cui le superfici terrestri, come il suolo e la vegetazione, rappresentano la fase stazionaria del sistema e l'atmosfera rappresenta la fase mobile; il rilascio dei composti nell'ambiente corrisponde invece all'iniezione (vedi Figura 1.1.3). I composti volatilizzano nella fase mobile e si muovono attraverso il sistema a differenti velocità in base a come si ripartiscono e vengono ritenuti in fase stazionaria. Il tempo di ritenzione tenderà a diminuire con l'aumentare della volatilità del composto.

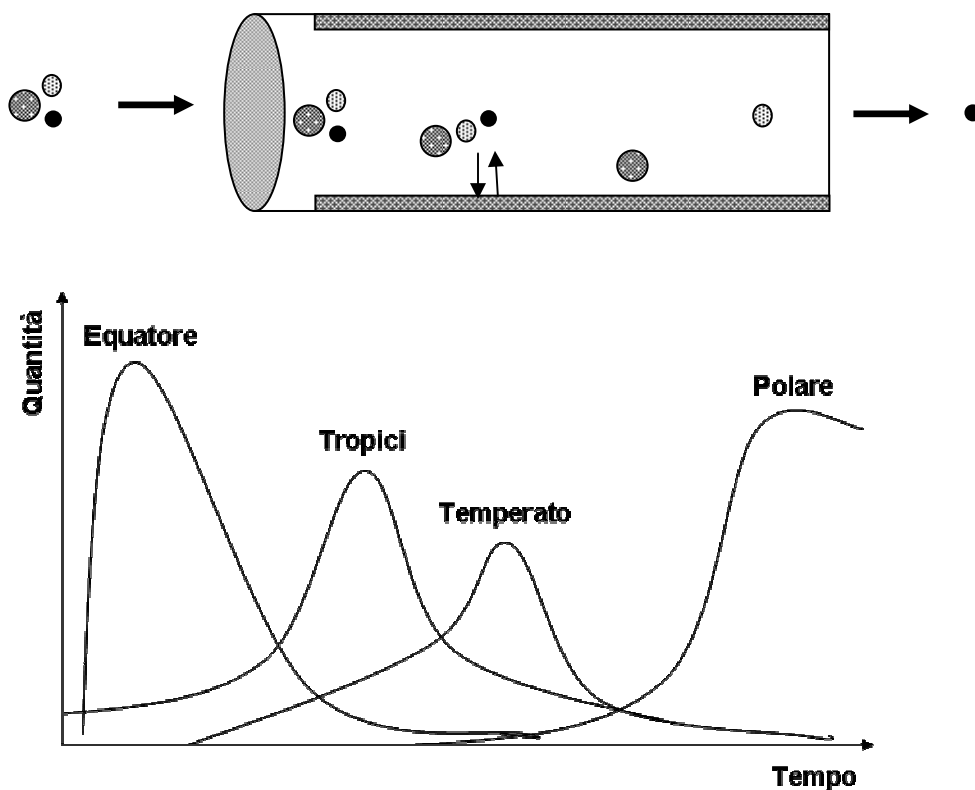


Figura 1.1.3 – *Sistema cromatografico e variazione temporale in differenti regioni della distribuzione di un composto volatile emesso all'equatore*

HCHs e HCB sono solitamente i composti dominanti nell'atmosfera polare, mentre sostanze meno volatili, quali PCB, DDT e Dieldrin, tendono a ridepositarsi più vicino alle sorgenti di immissione (Wania and Mackay,1999).

Le sostanze organiche persistenti che arrivano in Antartide attraverso l'atmosfera vengono depositate attraverso deposizione secca, umide o occulte, come la nebbia, e attraverso scambi aria-acqua fra l'atmosfera e la superficie dell'oceano; quest' ultimo processo è composto da tre processi in serie: scambio aria-acqua, scambio acqua-fitoplancton e deposizione del particolato sul fondo dell'oceano. Gli scambi aria-acqua e acqua-fitoplancton sono processi reversibili mentre la deposizione del particolato sui fondali è irreversibile e porta ad un accumulo finale di POPs (Dachs et al,2002). Le deposizioni umide sono considerate il principale meccanismo di rimozione di contaminanti dall'atmosfera e, nelle regioni fredde come l'Antartide, il principale meccanismo di deposizione dei POPs per la maggior parte dell'anno sono le precipitazioni (Jurado et al, 2005).

Come già accennato in precedenza, secondo il modello di distillazione globale di Wania e Mackay le proprietà chimico-fisiche dei POPs influenzano la velocità del processo di trasporto degli inquinanti e il frazionamento globale, e possono essere utilizzate quale criterio per prevedere la distribuzione dei singoli POPs nelle varie regioni geografiche.

Inizialmente i POPs furono suddivisi in quattro classi di volatilità in funzione della tensione di vapore del liquido sottoraffreddato (P_L) (Wania et al. 1996):

- **$P_L < 0,0001$ Pascal(Pa):** deposizione vicino alla sorgente
- **$0,0001 < P_L < 0,01$ Pascal(Pa):** accumulo e deposizione alle medie latitudini, a temperature intorno a 0°C
- **$0,01 < P_L < 1$ Pascal(Pa):** accumulo e deposizione alle elevate latitudini, a temperature intorno ai -30°C
- **$P_L > 1$ Pascal(Pa):** dispersione atmosferica globale e mancata deposizione

Successivamente furono presi in considerazione soprattutto tre parametri, correlati tra di loro: la tensione di vapore del liquido sottoraffreddato (P_L) a 25°C , il coefficiente di ripartizione ottanolo-aria di una sostanza all'equilibrio (K_{OA}) e la temperatura di condensazione (T_C).

Il coefficiente di ripartizione ottanolo-aria (K_{OA}) viene generalmente stimato utilizzando il rapporto fra i coefficienti di ripartizione ottanolo-acqua (K_{OW}) e aria-acqua (K_{AW}), solo per pochi composti è stato possibile farne delle determinazioni dirette (Harner and Mackay, 1995). K_{OA} è usato in generale per descrivere la ripartizione degli inquinanti nell'ambiente terrestre, composti con K_{OA} compreso tra 10^6 e 10^8 risultano altamente mobili. Il coefficiente di ripartizione aria-acqua (K_{AW}) viene, invece, utilizzato per descrivere la tendenza dei microinquinanti a ripartirsi nell'oceano. In generale, i POPs si ritrovano nell'atmosfera sia in fase gassosa che adsorbita su particelle di aerosol atmosferico; l'adsorbimento di contaminanti atmosferici sull'aerosol può essere stimato dalla tensione di vapore del liquido sottoraffreddato (P_L) ed espresso in funzione della temperatura. E', inoltre, da sottolineare che i termini P_L e K_{AW} sono strettamente dipendenti l'uno dall'altro.

La tendenza delle molecole ad essere adsorbite può essere espressa in funzione della temperatura, è possibile infatti stabilire una caratteristica temperatura di condensazione (T_c) alla quale l'inquinante è ugualmente ripartito nella fase gassosa e aerosol. Si osserva che T_c aumenta con la concentrazione di aerosol (Fernandez et al., 2003).

In base a tutte queste caratteristiche Wania e Mackay hanno classificato i POPs in quattro classi di mobilità che sono riportate in tabella 1.1.3.

Tabella 1.1.3- Classi di mobilità dei POPs

Mobilità	Bassa	Relativamente Bassa	Relativamente alta	Alta
Log K_{OA}	← 10	8	6	→
Log P_L	← -4	-2	0	→
T_c	← +30°C	-10°C	-50°C	→
Clorobenzeni			5-6 Cl	1-4 Cl
PCBs	8-9 Cl	4-8 Cl	1-4 Cl	< 4Cl
PCDDs PCDFs	4-8 Cl	2-4 Cl	0-1 Cl	
PAHs	< 4 anelli	4 anelli	3 anelli	2 anelli
Pesticidi organoclorurati	Mirex	DDTs, lordano, policlorocamfene	HCB, HCHs, Dieldrin	

Il concetto alla base di questa teoria fa sì che ci si possa aspettare una simile separazione di tali composti ogni qualvolta si verifichi una variazione di temperatura adeguata, quindi ci si può aspettare un frazionamento anche lungo un gradiente altitudinale. I primi studi sulla presenza di contaminanti organici negli ecosistemi ad altitudini elevate risalgono a fine anni settanta (Reid et al., 1978). Tuttavia, ricerche significative su questo argomento non furono svolte fino agli anni novanta quando, simultaneamente in Nord America e in Europa, furono effettuati studi sul trasporto e il destino dei POPs in ambienti ad altitudini elevate (Monte Bianco, Valle di Chamonix) (Calamari et al., 1991; Smith et al., 1993; Miller et al., 1993; Camarero et al., 1995; Blais et al., 1998; Datta et al., 1999; Vilanova et al., 2001; Carrera et al., 2001).

Attualmente le regioni montuose alpine sono identificate come importanti siti di “*allarme immediato*” relativamente al trasporto globale e ai processi di

deposizione di POPs semivolatili. Analogamente alle regioni polari, infatti, gli ecosistemi alpini sono caratterizzati da equilibri climatici, ecologici e geologici piuttosto sensibili; perciò la presenza di contaminanti antropogenici bioaccumulanti in questi ambienti possono disturbare il bilancio ecologico nella biosfera e geosfera alpina. Infatti, gli ecosistemi delle regioni alpine sono caratterizzati da catene alimentari corte e poco ramificate, cosicché la presenza dei POPs nei tessuti adiposi è riscontrata fino ai predatori in cima alla catena. Molti studi hanno confermato il ruolo importante del trasporto atmosferico a lungo raggio (distillazione globale) nell' introduzione di POPs negli ambienti alpini (Miller et al., 1993; Blais et al., 1998; Wania 1999; Carrera et al., 2001; Hellstrom et al., 2004; Kallenborn et al., 2006) e lo studio della presenza di questi inquinanti negli ambienti montani ha suscitato sempre maggior interesse (Finizio et al., 2006)

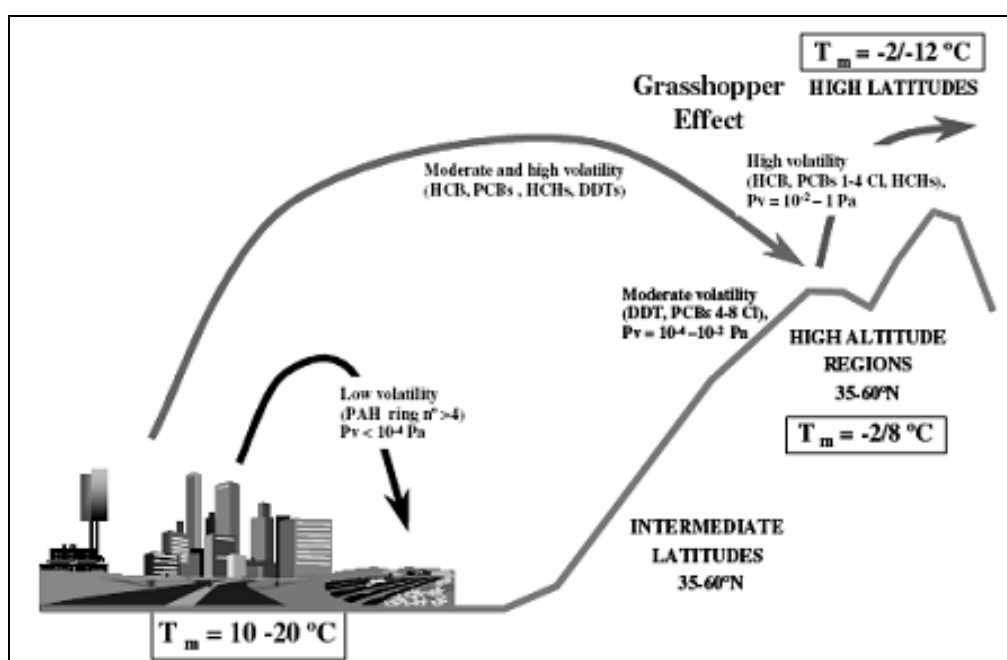


Figura 1.1.4 – Rappresentazione schematica del frazionamento dei composti organici in funzione dell'altitudine.

Come già osservato in precedenza e contrariamente a quanto si potrebbe pensare, la concentrazione di questi inquinanti cresce, dunque, all'aumentare della distanza dalla sorgente di emissione per la tendenza a migrare più facilmente verso temperature più fredde. Per questo nelle regioni remote (Artide

e Antartide) e nelle regioni montane (zone alpine) l'ecosistema e la sopravvivenza delle specie è compromessa dalla presenza di questi inquinanti, chesi depositano nel suolo e nell'acqua ed entrano a far parte della catena trofica.

1.1.5 - Tossicità dei POPs

I composti xenobiotici una volta rilasciati nell'ambiente, entrano in contatto e possono essere assunti dagli organismi tramite diverse vie (aria, acqua, sedimento) che dipendono sia da fattori ambientali che fisiologici. Per quanto riguarda sia gli esseri umani che gli animali è importante, dunque, stabilire se esiste un legame diretto tra l'esposizione a composti organici persistenti e rischio per la salute in quanto ogni singolo organismo è esposto a una grande quantità di diversi contaminanti. Il rischio per la salute umana e per l'ambiente sembra infatti risiedere non solo nel singolo composto ma, soprattutto, nell'effetto concertato di più composti insieme e risulta, dunque, difficile scindere l'effetto diretto dall'effetto concertato. Inoltre, tali composti sono lipofilici e tendono ad accumularsi, ad essere persistenti e bioconcentrare e possono, dunque raggiungere concentrazioni tossicologicamente rilevanti anche se l'esposizione ad essi appare limitata. Con il termine *bioaccumulazione* vengono descritti, infatti, tutti quei processi in cui i composti tossici vengono accumulati nei tessuti viventi in un certo periodo di tempo. La *biomagnificazione o bioconcentrazione* è legata al fatto che gli organismi, nutrendosi di piante o animali "contaminati" continuano ad accumulare inquinanti accrescendone la concentrazione e favorendone il passaggio anche a livelli trofici superiori della catena alimentare. Sperimentalmente i POPs sono stati associati a un significativo impatto ambientale su un ampio range di specie e, virtualmente, su tutti i livelli trofici. (Figura 1.1.5).

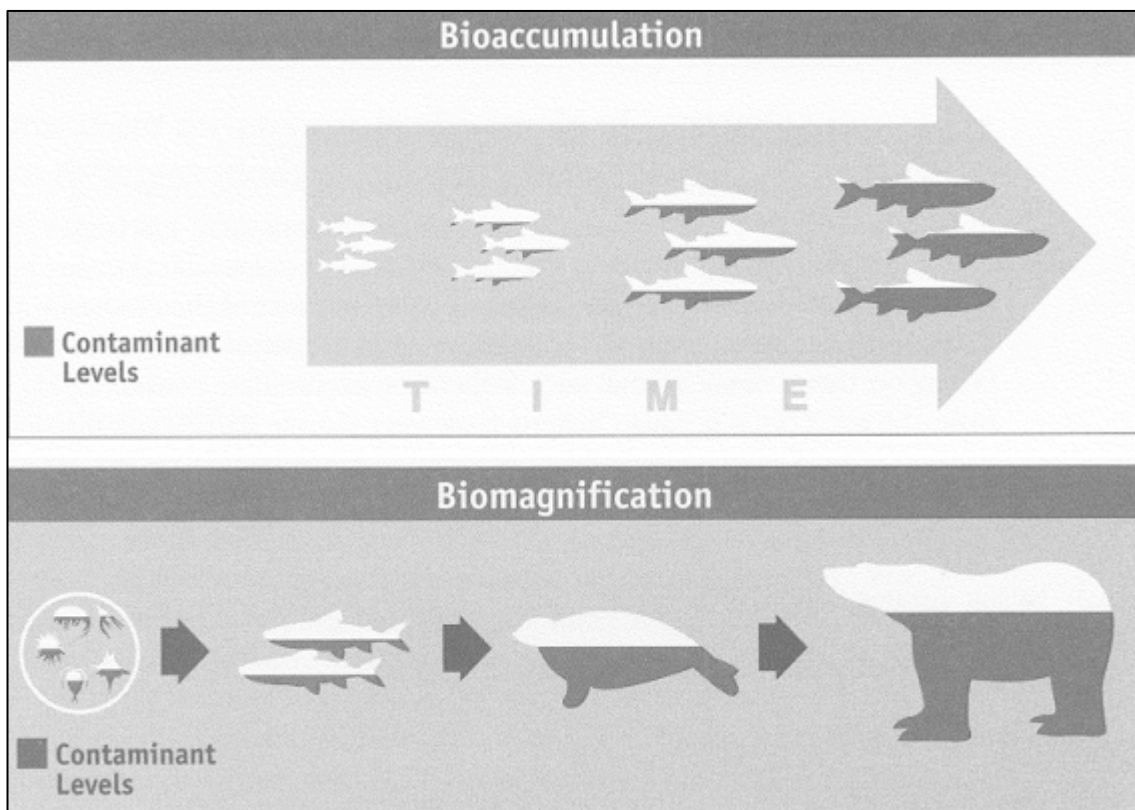


Figura 1.1.5 – Bioaccumulazione e biomagnificazione

Sono stati osservati in organismi biologici effetti acuti legati a “intossicazione” da POPs provocati dall’accumulazione, per un periodo esteso di tempo, di concentrazioni apparentemente piccole di questi composti (Ritter et al., 1995).

La prima esposizione a questi inquinanti negli esseri umani riguarda il feto poiché i POPs tendono ad accumularsi nei tessuti grassi e ad essere trasportati tramite la placenta. Il periodo della nascita e dello sviluppo è protetto da difese biologiche a partire dalla detossificazione materna e dalle barriere placentali fino ad arrivare a nutrienti e proteine di cui è ricco il latte materno. I POPs ostacolano queste barriere mediante la loro resistenza al metabolismo, il passaggio attraverso le membrane biologiche facilitato dal loro relativamente basso peso molecolare e l’alta solubilità lipidica che li porta a concentrarsi nei tessuti grassi. Attraverso l’allattamento la mammella si “purifica” dai POPs trasferendo le sostanze lipofile (i.e. grassi solubili) al neonato (EPA, 2002). Gli esseri umani, oltre all’esposizione come feti nell’utero, vengono in contatto con composti organici persistenti attraverso la dieta (assunzione di cibi quali carne, pesce, olio, latticini, cereali verdure, bevande, etc), le attività lavorative, gli ambienti naturali ed indoor (polvere, aria e prodotti di consumo) in quanto tali contaminanti sono

considerati ubiquitari (Butt et al., 2004; Gerecke et al., 2008; Frederisken et al., 2008).

Alcuni di questi composti, in base alle loro caratteristiche hanno effetti sulla salute umana sia a livello locale che regionale e globale. Per certi POPs sono stati riscontrati alti livelli di esposizione accidentale oltre che occupazionale con effetti sia acuti che cronici; il rischio è risultato essere maggiore per quanto riguarda i paesi in via di sviluppo dove un grande uso di questi composti in agricoltura ha provocato morti e gravi patologie; tali effetti sono stati osservati anche per l'esposizione a breve termine ad alte concentrazioni di POPs. Sono stati osservati una grande varietà di effetti sulla salute e patologie legate all'esposizione a POPs tra cui: allergie, ipersensibilità, danni al sistema nervoso, disfunzioni al sistema riproduttivo (in particolare riduzione della fertilità maschile) ed immunitario, disordini neuro comportamentali e dello sviluppo, distruzione del sistema endocrino e cancro (Ritter et al., 1995). Molti dei composti organici persistenti sono stati, inoltre, inseriti nella lista dei possibili cancerogeni per l'uomo dall'Agency for Research on Cancer (IARC) of World Health Organization (WHO)

1.1.6 - Legislazione Internazionale

I POPs prodotti sinteticamente sono stati immessi sul mercato e utilizzati fino dagli anni '40. L'utilizzo di alcuni di questi a scopi industriali o come pesticidi in agricoltura è cresciuto drammaticamente nel periodo a cavallo tra gli anni '60 e '70. A causa dei rischi associati all'accumulo dei POPs nell'ambiente e ai loro effetti tossici dimostrati da numerosi studi sono stati presi dei provvedimenti restrittivi nei confronti della maggior parte delle sostanze appartenenti a questa famiglia di composti.

Le Nazioni Unite, tramite il programma ambientale (United Nations Environment Program, UNEP), nel 1995 promossero un piano d'azione internazionale per la protezione della salute umana e dell'ambiente attraverso la riduzione o l'eliminazione di 12 POPs; questa azione portò alla ratifica della Convenzione di Stoccolma del 2001.

Dal 1998 in Europa è stato adottato il protocollo UNECE (United Nations Economic Commission for Europe) sui POPs che li suddivide in tre categorie: sostanze da eliminare, sostanze da limitare e da diminuire ai livelli del 1990.

Un cambiamento legislativo a livello globale è avvenuto con la Convenzione di Stoccolma, approvata da 87 paesi il 23 Maggio 2001. La Convenzione di Stoccolma è stata il primo strumento legalmente vincolante di questo tipo con criteri basati scientificamente per riconoscere i potenziali POPs. Successivamente (tra il 2002 ed il 2007), hanno ratificato la convenzione di Stoccolma altri paesi fino ad arrivare, allo stato attuale, ad un totale di 152 paesi firmatari.

Tale trattato si proponeva come obiettivo principale l'eliminazione e la diminuzione dell'uso di alcune sostanze organiche persistenti considerate nocive per la salute umana e per l'ambiente. Il Trattato internazionale individuò una prima lista di POPs comprendente 12 sostanze o classi di sostanze tossiche (la cosiddetta "sporca dozzina" o "dirty dozen") tra le quali insetticidi clorurati di prima generazione (dieldrin, DDT, toxafene, lordano), prodotti e sottoprodotti chimici industriali (PCB, diossine e furani), da monitorare e per cui venne prevista una graduale eliminazione.

Il programma prevedeva la valutazione delle fonti, del trasporto a lungo raggio e dei livelli nell'ambiente di tali sostanze per poter poi eliminare l'utilizzo di pesticidi e di prodotti chimici industriali sostituendoli con composti alternativi e, una volta individuate le fonti, ridurre o eliminare le emissioni anche dei sottoprodotti.

La scelta dei composti da inserire nella cosiddetta "Sporca Dozzina" è stata effettuata valutando se questi rispondevano alle caratteristiche di: persistenza, bioaccumulabilità, tossicità, trasporto a lunga distanza (vedi par.1.1).

Dopo anni di strenui negoziati, questo importante accordo internazionale è entrato in vigore il 17 maggio del 2004, grazie alla ratifica del 50esimo paese firmatario della Convenzione (Vedi tabella 1.1.4 e Figura 1.1.5 a - h).

Tabella 1.1.4- Lista dei 12 POPs sottoposti alla convenzione di Stoccolma.

POP	2001 Status for Production and/or Emissions under TSCA, ^a FIFRA, ^b CAA, ^c and CWA ^{d,e}
Aldrin	<ul style="list-style-type: none"> * No registrations, most uses canceled in 1969, all uses by 1987 * No production, import, or export * All tolerances on food crops revoked in 1986 * Priority toxic pollutant under the CWA
Chlordane	<ul style="list-style-type: none"> * No registrations, most uses canceled in 1978, all uses by 1988 * No production (stopped in 1997), import, or export * All tolerances on food revoked in 1986 * Regulated as a hazardous air pollutant (CAA) * Priority toxic pollutant under the CWA
Dichlorodiphenyl-trichloroethane (DDT)	<ul style="list-style-type: none"> * No registrations, most uses canceled in 1972, all uses by 1989 * No production, import, or export * All tolerances on food and feed crops revoked in 1986 * The metabolite DDE regulated as a hazardous air pollutant (CAA) * DDT, <i>p,p'</i>-DDE, and <i>p,p'</i>-DDD priority toxic pollutants under the CWA
Dieldrin	<ul style="list-style-type: none"> * No registrations, most uses canceled in 1969, all uses by 1987 * No production, import, or export * All tolerances on food crops revoked in 1986 * Priority toxic pollutant under the CWA
Endrin	<ul style="list-style-type: none"> * No registrations, most uses canceled in 1979, all uses by 1991 * No production, import, or export * Priority toxic pollutant under the CWA
Heptachlor	<ul style="list-style-type: none"> * Most uses canceled by 1978, registrant voluntarily canceled use to control fire ants in underground cable boxes in early 2000 * No production (stopped in 1997), import, or export * All tolerances on food crops revoked in 1989 * Regulated as a hazardous air pollutant (CAA) * Heptachlor and heptachlor epoxide priority toxic pollutants under the CWA
Hexachlorobenzene (HCB)	<ul style="list-style-type: none"> * No registrations as a pesticide, all uses canceled by 1985 * No production, import, or export as a pesticide * Production and use as a closed-system intermediate consistent with the Stockholm Convention * Regulated as a hazardous air pollutant (CAA) * Priority toxic pollutant under the CWA
Mirex	<ul style="list-style-type: none"> * No registrations, all uses canceled by 1977 * No production, import, or export * Recommended nonpriority toxic water pollutant (U.S. EPA, 1999)^f
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	<ul style="list-style-type: none"> * No manufacture and new use prohibited in 1978 (TSCA) * Regulated as a hazardous air pollutant (CAA) * Priority toxic pollutant under the CWA
Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins (dioxins)	<ul style="list-style-type: none"> * As a contaminant in production, regulated under TSCA and FIFRA * Hazardous air pollutant and emission standards regulated under the CAA * 2,3,7,8-TCDD a priority toxic pollutant under the CWA
Polychlorinated dibenzofurans (furans)	<ul style="list-style-type: none"> * As a contaminant in production, regulated under TSCA and FIFRA * Hazardous air pollutant and emission standards regulated under the CAA
Toxaphene	<ul style="list-style-type: none"> * No registrations, most uses canceled in 1982, all uses by 1990 * No production, import, or export * All tolerances on food crops revoked in 1993 * Regulated as a hazardous air pollutant (CAA) * Priority toxic pollutant under the CWA
^a Toxic Substances Control Act ^b Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act ^c Clean Air Act ^d Clean Water Act ^e Effluent limits and standards for all POPs are authorized under the CWA. ^f National Recommended Water Quality Criteria-Correction. US-EPA 822-Z-99-001. Office of Water.	

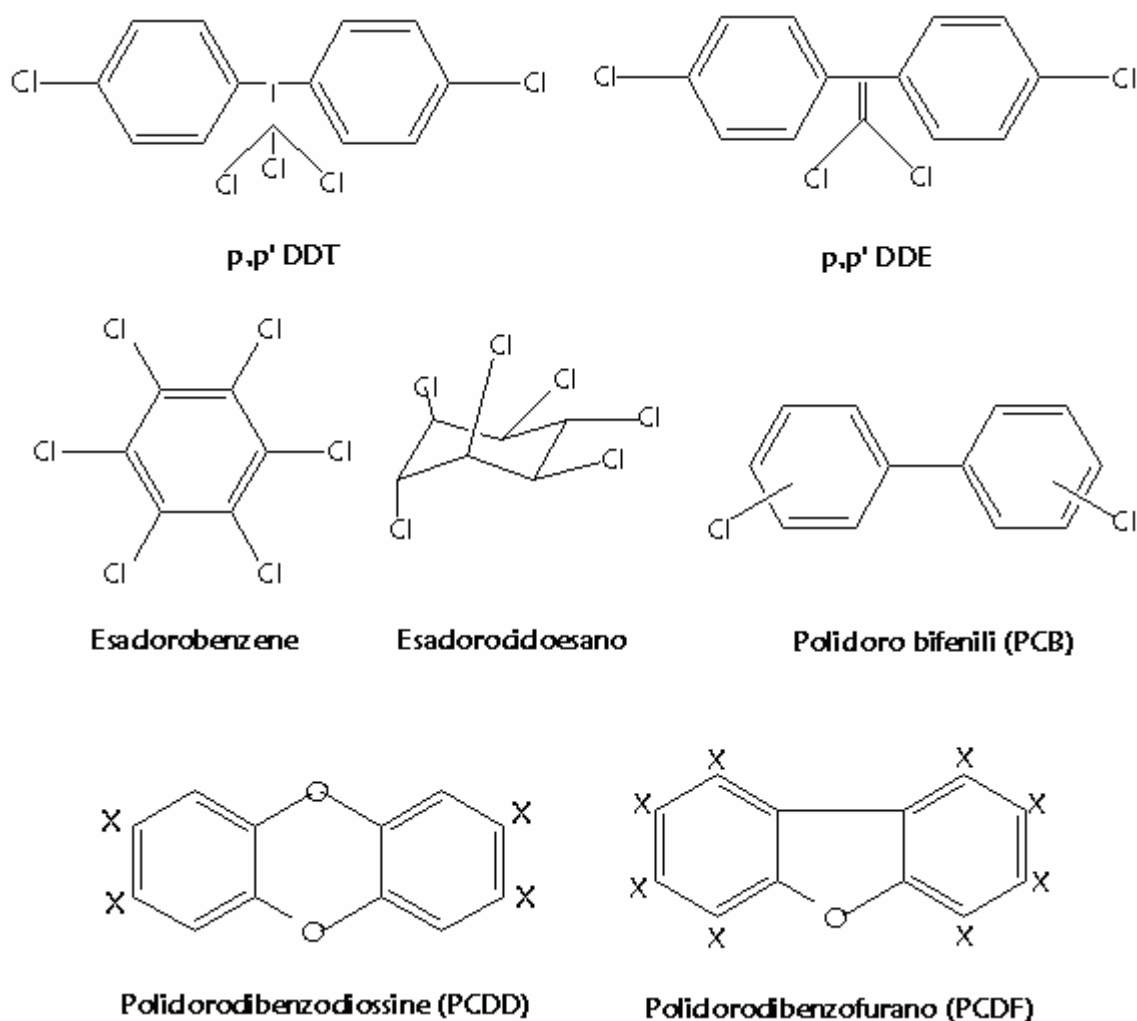


Figura 1.1.6– Alcuni composti e classi di composti appartenenti ai POPs

Esiste un grandissimo numero di altri composti chimici che hanno proprietà comparabili con i POPs banditi dalla Convenzione di Stoccolma; un importante aspetto della convenzione internazionale è stato quello di stabilire dei criteri scientifici per poter identificare composti da aggiungere alla lista stilata nel 2001. La valutazione dei candidati per essere aggiunti alla lista è basata su un complesso numero di criteri come il tempo di semivita, i fattori di bioconcentrazione ed il potenziale di trasporto a lunga distanza (LRT). Le caratteristiche riportate in tabella 1.1.1 sono state usate dalla UNECE per identificare e dare priorità a certi composti rispetto ad altri. Nel 1998, sotto l'egida dell'UNECE, la conferenza sul LRTAP (Long Range Transboundary Air Pollution) ad Aarhus (Danimarca) concluse i negoziati per stilare un protocollo sul controllo, la riduzione o la cessazione della produzione e dell'uso di 16 POPs e stabilì i criteri per proporre nuove sostanze da aggiungere alla lista.

Nella tabella seguente sono riportati i composti inclusi nella lista dei 12 della convenzione di Stoccolma , quelli aggiunti durante la conferenza LRTAP ed alcuni potenziali candidati.

Tabella 1.1.5- *POPs prioritari e potenziali candidati POPs*

Composto bandito con la convenzione di Stoccolma	Composto bandito con il protocollo LRTAP	Potenziale candidato	Altri <i>Dossier</i> in progress
Aldrin Clordano Toxafene Dieldrin Endrin Eptaclor Mirex PCBs HCBs PCDD/Fs DDT	DDT DDT in Dicofol Eptaclor Lindano PCTs Ugilec	Esaclorobutadiene (Paesi Bassi) Pentabromodifenilettere (Finlandia e Svezia) Pentaclorobenzene (Paesi Bassi) Naftaleni policlorurati (Paesi Bassi)	Dicofol (Paesi Bassi) Paraffine clorate a catena corta (Canada) Pentaclorofenolo (Polonia)

Con la direttiva 2006/121/CE del 18 dicembre 2006, è stato, inoltre, istituito dall'Unione Europea (UE) il **REACH** (Registration, Evaluation Authorisation of Chemicals), un sistema integrato unico di registrazione, valutazione e autorizzazione delle sostanze chimiche, e un'agenzia europea per tali prodotti. Il sistema REACH obbliga le imprese che fabbricano e importano sostanze chimiche a valutare i rischi derivanti dal loro uso ed a prendere le misure necessarie per gestire qualsiasi rischio venga individuato.

1.2 - I PESTICIDI ORGANICI CLORURATI

I pesticidi organoclorurati comprendono diverse sostanze chimiche con caratteristiche strutturali in comune; sono caratterizzati solitamente da una struttura ciclica aromatica o alifatica in cui sono presenti atomi di cloro sostituiti. Queste sostanze sono state ampiamente utilizzate in agricoltura soprattutto nel periodo che va dagli anni '50 agli anni '70, alcune sono state bandite, di altre invece ne è stato regolamentato l'uso.

Il presente studio si è focalizzato sull'analisi solo di alcune classi di pesticidi organoclorurati: esaclorocicloesani (HCHs), diclorodifeniltricloroetano (DDT) e l'esaclorobenzene (HCB), la scelta di questi tre specifici pesticidi segue le direttive del progetto 9.1 del Programma Nazionale Ricerche in Antartide (PNRA).

1.2.1 - Esaclorocicloesano (HCHs)

Gli esaclorocicloesani, figura 1.2.1, con formula bruta $C_6H_6Cl_6$, sono una famiglia di 8 isomeri i quali variano per le diverse posizioni assiali ed equatoriali del cloro sostituito sull'anello.

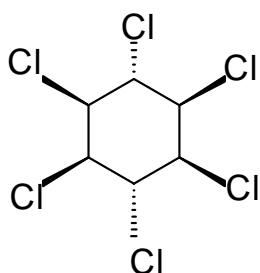


Figura 1.2.1- Esaclorocicloesano

Ogni isomero è indicato con una lettera greca, figura 1.2.2:

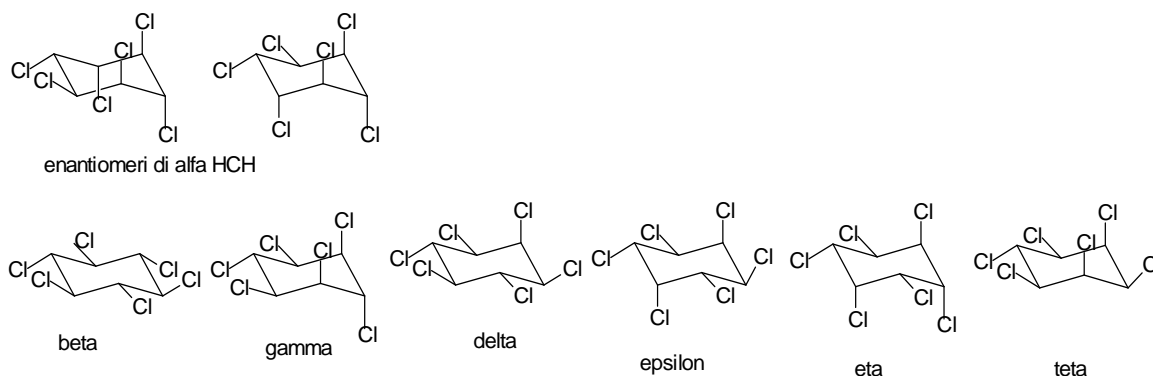


Figura 1.2.2- Isomeri HCH

Le posizioni assiali e equatoriali degli atomi di cloro sostituiti sulle molecole determinano caratteristiche chimico-fisiche diverse per ogni isomero. L'elevata stabilità fisica e metabolica del β -HCH è dovuta proprio alla presenza di tutti gli atomi di cloro in posizione equatoriale, che conferiscono alla molecola un'elevata simmetria. Questa stabilità rende, quindi, questo isomero particolarmente persistente nelle matrici ambientali e biologiche, il fattore di bioconcentrazione

del β -HCH nel grasso umano è circa 30 volte maggiore dell' α -HCH. I valori di k_{ow} variano tra 3,8 e 4,3 tra i vari isomeri. L'emivita biologica è diversa per ogni isomero e il β -HCH ha un tempo di residenza negli uomini 25 volte superiore rispetto all' α -HCH. Un'altra proprietà tipica di queste sostanze è l'elevata volatilità, l' α -HCH e il γ -HCH sono i più volatili mentre il β -HCH ha la pressione di vapore più bassa, e un punto di fusione più elevato.

Gli isomeri dell'HCH si accumulano nei tessuti degli organismi e provocano effetti tossici causando, principalmente, danni al sistema nervoso centrale anche se possono interferire con le funzioni renali ed epatiche (Smith,1991). L'avvelenamento da lindano può causare nell'uomo tremore, convulsioni e difficoltà respiratorie che in alcuni casi possono portare alla morte (Ecobichon,1991).

In generale gli isomeri dell'esaclorocicloesano sono caratterizzati da un'elevata resistenza alla degradazione, soprattutto a basse temperature, elevata volatilità e bassa affinità per il particolato. Questa famiglia di composti è generalmente stabile alla luce, alle alte temperature, in acqua calda; in acido e in ambiente alcalino vengono dechlorinati (a pH 8 l'emivita dell' α -HCH è di 26 anni, mentre quella del γ -HCH è di 42 anni) (Xiao et al,2004; UNEP 2003; Willett et al. 1998). In condizioni di alta temperatura, però, i vari isomeri sono in parte degradati dai raggi UV, provocando un processo di dechlorurazione; nella troposfera gli isomeri possono, inoltre, subire reazioni di interconversione, in particolare il gamma si trasforma in alfa (Oheme and Ottar, 1984).

Il lindano (γ -HCH) è l'isomero con maggiore attività pesticida, questo viene utilizzato puro o all'interno di miscele che contengono tutti gli isomeri di HCH. Il lindano puro è stato e viene in alcuni Paesi ancora utilizzato come insetticida nelle coltivazioni della frutta, verdura, riso, alberi di natale e nei trattamenti dei semi (Willet et al,1998). Questa sostanza viene impiegata nel campo della medicina contro i pidocchi e la scabbia. Le miscele tecniche hanno solitamente questa composizione: 60-70% di α -HCH, il 5-12% di β -HCH, il 10-12% di γ -HCH, il 6-10% di δ -HCH e il 3-4% di ϵ -HCH. In commercio il lindano e le varie miscele si trovano con diversi nomi come Agrocide, Ben-Hex, Gammexane, Kwell, Quellada, Lindatox e Tri-6 (Willet et al,1998).

La produzione e l'utilizzo a livello globale degli esaclorocicloesani è difficile da stimare in quanto non esistono dati certi relativamente al suo uso in alcuni paesi mentre, per altri, non ne possiamo venire a conoscenza a causa della riservatezza dei diritti di proprietà; comunque, la produzione di questi pesticidi viene approssimativamente stimata, tra il 1945 e il 1992 a 1.400.000 tonnellate, di cui 400.000 negli Stati Uniti (Barrie et al., 1992). Il consumo mondiale tra il 1960 e il 1989 dell' α -HCH è stato, invece, stimato intorno alle 403.900 tonnellate, quello del γ -HCH a 146.700 tonnellate (Strand and Hov, 1996). A livello globale il consumo di HCH ha raggiunto livelli più elevati nel periodo tra il 1970 e 1980, con una tendenza alla diminuzione negli anni successivi (Li e al., 1998; Li, 1999). Negli anni '70 sono state, infatti, imposte prima limitazioni e divieti sull'utilizzo del lindano e delle miscele tecniche, tuttavia tali prodotti vengono ancora oggi utilizzati in paesi del Nord America, Europa (Willett et al., 1998), Africa e Asia; i paesi europei, con in testa la Francia, sono risultati essere tra i maggiori utilizzatori di lindano negli anni 90. Nel 1998 l'Utilizzo del lindano è stato proibito in Francia (AMAP, 2004; Shen et al., 2004; Lakaschus et al., 2002).

1.2.2 - Diclorodifeniltricloroetano (DDT)

Il diclorodifeniltricloroetano puro presenta una forma solida cristallina di colore bianco, è insolubile in acqua e solubile in molti solventi organici (Sitting, 1977). Questo composto è semivolatile, lipofilico e si ripartisce velocemente nei tessuti grassi degli organismi. Il DDT viene sintetizzato dal clorobenzene e dalla tricloroacetaldeide in acido solforico fumante.

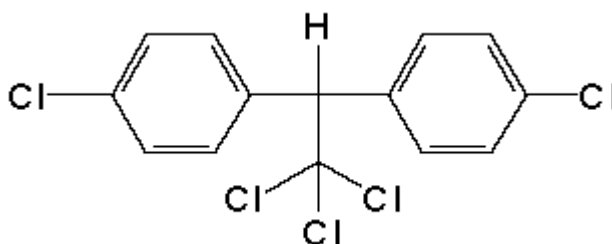


Figura 1.2.3- DDT

Questo composto è molto persistente nell'ambiente, circa il 50% delle quantità rilasciate possono rimanere nel suolo per 10-15 anni (il tempo di permanenza nel suolo è comunque legato anche alle caratteristiche del suolo stesso, sono infatti riportati valori che variano tra i 3 e i 30 anni); questa sua caratteristica è dovuta principalmente a tre fattori:

- la bassa tensione di vapore, il cui valore è circa $1,5 \times 10^3$ mm Hg a 20°, che causa un'evaporazione molto lenta;
- l'elevata resistenza alla fotoossidazione
- bassa idrosolubilità : 0,0012 ppm a 25°.

La sua persistenza e l'elevato coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua ($\log K_{ow} = 4,89 - 6,91$) permettono a questi composti di bioconcentrarsi negli organismi e biomagnificare attraverso le catene trofiche.

Il DDT viene degradato sia attraverso processi di metabolizzazione degli organismi sia per azione della temperatura, dell'acqua e della luce. I prodotti di questa degradazione sono il diclorodifeniletilene (DDE) e il diclorodifenildicloroetano (DDD), i quali presentano una persistenza e una tossicità maggiori del DDT.

Il rapporto tra DDT e i suoi metaboliti è utile per acquisire informazioni sull'origine del composto. Un valore alto del rapporto DDT/DDE suggerisce un'immissione recente del DDT nell'ambiente, al contrario, valori bassi indicano un'immissione più lontana nel tempo.

Sia il DDT che i suoi metaboliti esistono in entrambe le forme isomeriche *p,p'* e *o,p'*, vedi figura 1.2.4. Il *p,p'*-DDE è molto stabile e meno tossico del DDT, infatti le sue capacità insetticide sono inferiori, ma viene eliminato molto più lentamente dagli organismi, perciò l'80% del DDT si ritrova oggi sotto forma di *p,p'*-DDE. Il DDD mantiene le sue proprietà insetticide ma è meno tossico del DDT per i pesci, per questo motivo viene usato come insetticida in acquacoltura. Le miscele tecniche presenti sul mercato contengono l' 85% di *p,p'*-DDT, il 15% di *o,p'*-DDT, tracce di *o,o'*-DDT e altri composti come i tre isomeri del triclorofenilemetano (TCPM) e i loro prodotti di ossidazione (Buser, 1995).

Il DDT essendo lipoaffine penetra, infatti, nel rivestimento chitinoso degli insetti e, successivamente, agisce sul loro sistema nervoso provocando paralisi e, in

seguito, una rapida morte. Questo composto è stato ampiamente utilizzato anche contro la malaria, il tifo, ecc..

La tendenza di questa classe di composti a essere modificatori endocrini sono note fin dai primi anni 70 quando uno studio di Blus et al.(1972) ha imputato alla presenza del *p,p'*-DDT e del suo metabolita più stabile il *p,p'*-DDE la responsabilità dell'assottigliamento del guscio d'uovo di molte specie di uccelli litofagi, causandone l'insuccesso riproduttivo. Il DDT viene rapidamente assorbito nell'organismo dell'uomo e degli animali con un tempo di emivita che va da un mese nel ratto a quattro anni nell'uomo; il suo metabolita DDE è però di gran lunga più stabile.

Il DDT e i suoi metaboliti sono trasferiti al latte e alle uova e si accumulano negli animali domestici e nei pesci. Questo composto presenta una bassa tossicità nei mammiferi e nella maggior parte delle specie aviarie. I principali organi bersaglio sono il sistema nervoso e il fegato; ha inoltre effetti negativi sui tessuti ormonali, la riproduzione, lo sviluppo fetale e il sistema immunitario.

Da studi di laboratorio è emersa la tendenza del DDT, il *p,p'*-DDE e DDD a provocare tumori che si sviluppano principalmente a livello epatico per questa ragione sono stati classificati dalla IARC come possibili cancerogeni per l'uomo.

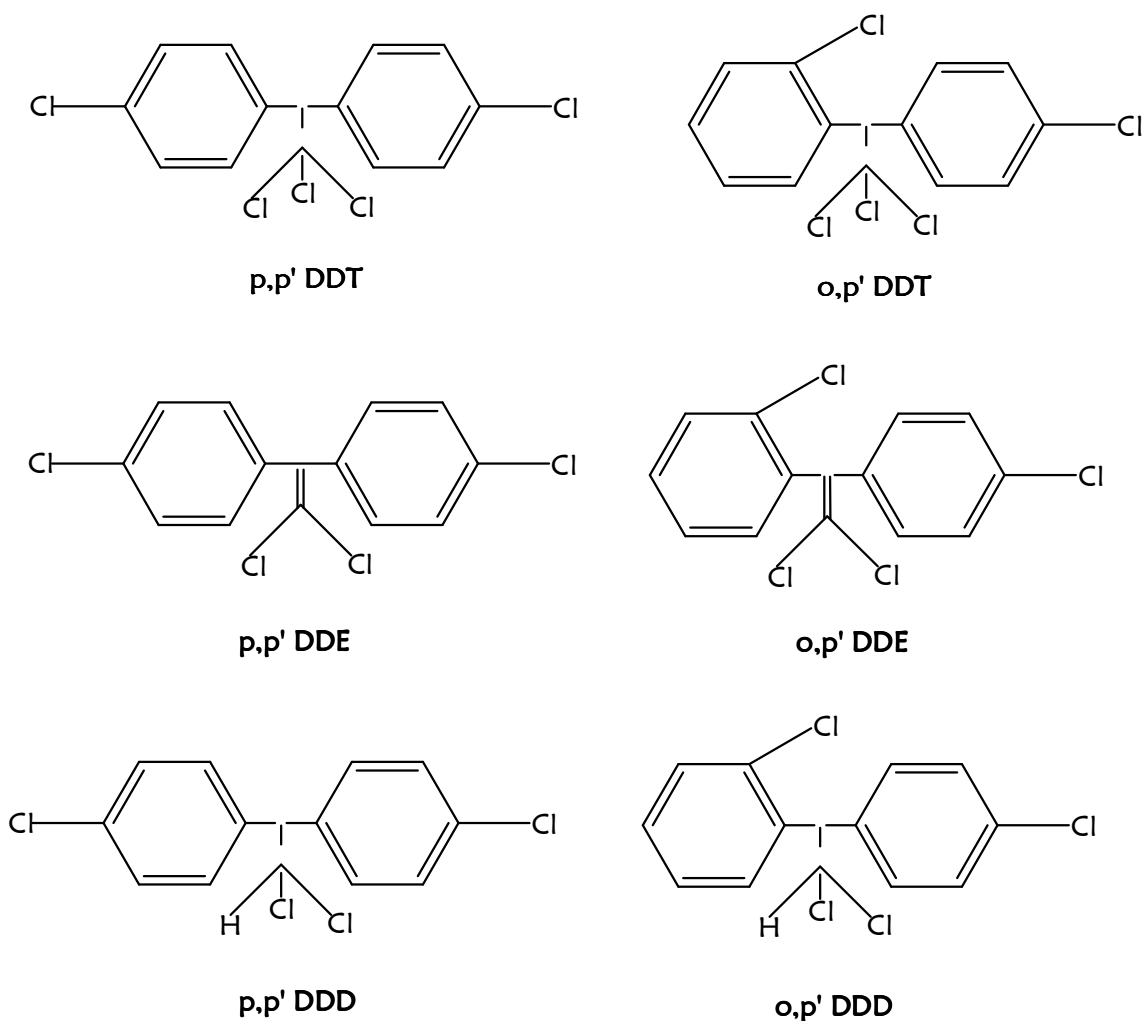


Figura 1.2.4- Isomeri del DDT

Confermati i problemi causati da questo insetticida, l'utilizzo fu bandito o limitato in molti paesi industrializzati. Gli Stati Uniti, il Canada, il Giappone e molti paesi dell'Europa occidentale bandirono il suo utilizzo nei primi anni '70, ma la sua produzione continuò in Cina, India e in Russia nel corso degli anni '80. Il DDT viene ancora utilizzato in molti paesi come insetticida contro le zanzare vettori della malaria. Attualmente viene prodotto e utilizzato da alcuni paesi in via di sviluppo a causa del suo basso costo e della sua efficacia contro la malaria, ma la tendenza a livello globale è di sostituirlo con pesticidi meno persistenti (Loganathan et al,1993). La produzione di DDT in India a oggi è stimata intorno alle 7.000 tonnellate cubiche l'anno, mentre non sono conosciuti i dati di produzione in Cina. Le ultime stime dell' World Health Organization (WHO) ha stimato che oggi circa una dozzina di paesi continuano ad utilizzare il DDT per

il controllo della malaria, mentre circa 80 paesi ne hanno vietato o limitato l' utilizzo.

1.2.3 - Eptaclor

L'eptaclor, figura 1.2.5, è un composto clorurato solido cristallino, con formula molecolare $C_{10}H_5Cl_7$, il cui nome IUPAC è: 1H-1,4,5,6,7,8,8-eptacloro-3a,4,7,7a-tetraidro-4,7-metanoindene.

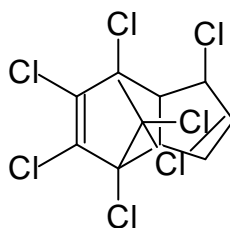


Figura 1.2.5- *Eptaclor*

E' un insetticida che uccide gli insetti per contatto o in seguito ad ingestione; il suo utilizzo è legato soprattutto all' agricoltura e alla disinfestazione da insetti e termiti, talvolta anche contro la malaria e i parassiti delle piante. E' estremamente persistente e tende a rimanere inalterato nel terreno fino a 2 anni prima di dimezzarsi. Si trova come impurezza anche nel clordano che è un altro insetticida molto potente. Il suo largo utilizzo è stato ritenuto responsabile della diminuzione di varie popolazioni di specie selvatiche incluse le anatre canadesi e i castori del bacino del fiume Columbia; alte dosi risultano letali anche per alcuni roditori come topi e conigli. Questo composto viene metabolizzato dagli animali sotto forma di eptacloroepossido, molto più stabile; nell'uomo interferisce con il sistema nervoso centrale, provoca gravi danni al sistema epatico, è considerato modificatore del sistema endocrino visti i suoi effetti nocivi sui livelli di progesterone e di estrogeni ed è considerato cancerogeno. Negli impiegati nel settore della disinfestazione sono stati riscontrati numerosi casi di decesso per malattie cerebrovascolari correlati all'uso di questo composto (Environmental Protection Agency (EPA), www.epa.gov, ISS).

1.2.4 - Esaclorobenzene (HCB)

L'HCB è un composto volatile, altamente lipofilico ed è uno dei più persistenti inquinanti ambientali, l'HCB ha infatti tempi lunghi di vita in aria, acqua e sedimenti. In atmosfera i processi di degradazione avvengono molto lentamente e qui si trova quasi esclusivamente in fase gassosa, con meno del 5% associato al particolato. Quando viene immesso in acqua o in aria l' esaclorobenzene si ripartisce preferenzialmente nei sedimenti e nei suoli. Il suo coefficiente di ripartizione suolo-aria varia da 5 a 7,3. In acqua l' HCB può rimanere in soluzione, subire processi di fotolisi, essere adsorbito sulle superfici solide di sedimenti e organismi e essere trasferito in atmosfera attraverso fenomeni di volatilizzazione. L'adsorbimento sul particolato e sui sedimenti è un meccanismo importante per la rimozione di questo composto dalla colonna d'acqua e ne risulta che i sedimenti degli ecosistemi acquatici possono funzionare da serbatoio finale per questo pesticida. E' un composto insolubile in acqua ma solubile in molti solventi organici, è resistente alle reazioni di idrolisi, è semivolatile, ha un'elevata persistenza e un elevato K_{ow} , tra 3,03 e 6,42. Queste caratteristiche ne favoriscono il trasporto a lunga distanza dalla sorgente prima di essere rimosso dall'atmosfera attraverso i fenomeni di deposizione o degradazione e lo rendono capace di bioconcentrarsi nei tessuti adiposi degli organismi (Barber et al., 2005; UNEP, 2003). L'HCB è ubiquitario nell'ambiente e si trova in campioni ambientali e biologici di tutto il pianeta.

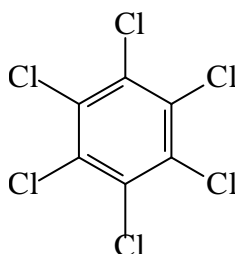


Figura 1.2.6 - HCB

La sua sintesi avviene attraverso una forte clorurazione del benzene o tramite una reazione di clorurazione del benzene meno forte ma ad elevate temperature in presenza di un catalizzatore. Inoltre si può formare in molte reazioni chimiche,

soprattutto ad elevate temperature, in cui sono presenti atomi di cloro e carbonio (Bailey, 2001).

HCB è stato sintetizzato per la prima volta nel 1824 ma è stato utilizzato come pesticida agricolo solo nel 1945; solo nel 1981 ne è stato proibito nella il suo uso agricolo Comunità europea, ma nonostante questa restrizione è tuttora usato in certa misura come prodotto chimico industriale e viene rilasciato nell'ambiente durante il processo di incenerimento o come sottoprodotto della fabbricazione di prodotti chimici industriali e di numerosi pesticidi. Negli anni '50-'60 migliaia di tonnellate di HCB vennero utilizzate ogni anno in agricoltura, ma i maggiori livelli sono stati raggiunti nel periodo tra il 1978 e il 1981, in cui la produzione annua era di circa 10.000 tonnellate (Barber et al., 2005).

L'esaclorobenzene è stato utilizzato come fungicida, nei trattamenti per la conservazione del legno, nella produzione di pneumatici, coloranti e proiettili (Bailey, 2001). Oggi l' HCB non è più impiegato in nessuna di queste applicazioni negli Stati Uniti e nell' Europa occidentale, ma è ancora in uso in Cina e in Russia (Wu et al., 1997; Federov, 1993). Questo composto viene ancora oggi prodotto come sottoprodotto o impurità in vari processi chimici come la produzione di solventi clorurati e pesticidi (Jacoff et al., 1986). Inoltre viene rilasciato nell'ambiente attraverso fenomeni di combustione o attraverso fenomeni di re-immissione di vecchi HCB dai suoli e dai sedimenti (Bailey, 2001)

L'HCB è rapidamente assorbito dall'uomo e dagli animali ed ha una bassa tossicità acuta. L'organo maggiormente colpito è il fegato, con conseguente induzione enzimatica e porfiria. Questo composto è stato classificato dalla IARC come possibile cancerogeno umano in base agli effetti oncogeni osservati negli animali da esperimento. In alcuni test mostra una debole attività mutagena e pertanto non può essere completamente esclusa una modalità d'azione genotossica.

I livelli più alti di HCB si trovano generalmente nei prodotti derivati dal pesce, in particolare negli oli di pesce, ma occasionalmente si trovano livelli alti anche in prodotti vegetali, quali i semi di zucca, e negli oli vegetali provenienti da zone contaminate.

Nonostante la sua presenza nell'ambiente, in numerosi prodotti alimentari e in molti mangimi, i dati mostrano una diminuzione dell'esposizione umana all'HCB

(fino al 90%) negli ultimi vent' anni. Da dati recenti risulta che l'apporto dietetico di HCB per adulti e bambini (lattanti esclusi) non supera pochi ng/kg di peso corporeo al giorno, il che è molto al di sotto del valore guida di tutela sanitaria, che è di 170 ng/kg di peso corporeo al giorno.

1.3 – IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA)

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono un'ampia classe di composti organici con due o più anelli aromatici condensati. Hanno una relativamente bassa solubilità in acqua, ma sono altamente lipofili e la maggior parte di quelli che hanno bassa tensione di vapore nell'aria sono adsorbiti sul particolato atmosferico, attraverso il quale sono veicolati. Quando sono disciolti in acqua o adsorbiti sul materiale particolato, gli IPA possono subire fotodecomposizione se esposti ai raggi ultravioletti della radiazione solare, e si degradano molto lentamente.

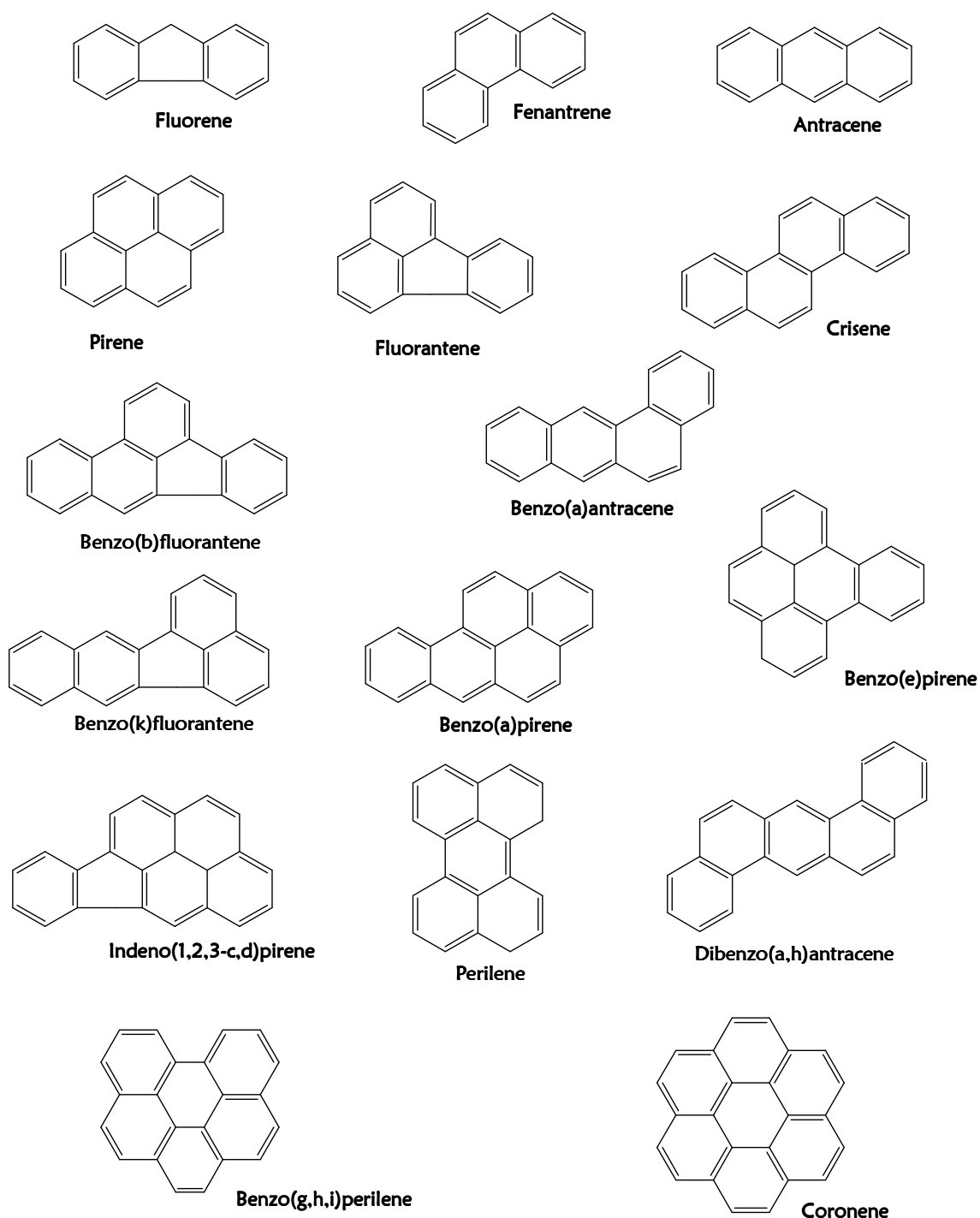


Figura 1.3.1- IPA

In atmosfera, tuttavia, i termini col minor numero di anelli aromatici si trovano prevalentemente in fase gassosa e, come dimostrato (Arey et al., 1989), possono reagire, così come tutti gli altri IPA, con inquinanti come l'ozono (O_3), gli ossidi di azoto (NO_x) e il biossido di zolfo (SO_2), producendo composti più tossici quali nitroderivati e acidi solfonici rispettivamente. I composti intermedi si ripartiscono

tra fase gassosa e particolato in misura diversa secondo il numero di anelli (3 o 4) e della temperatura. Gli IPA si formano principalmente da reazioni che avvengono ad alta temperatura, come pirolisi o combustione incompleta di materiale organico e le fonti da cui possono essere originati sono molteplici. La loro presenza nell'ambiente è legata sia a sorgenti naturali (incendi boschivi, attività vulcanica, biosintesi, carbone minerale, ecc.) che ad attività antropiche (utilizzo energetico di combustibili fossili, incenerimento dei rifiuti, dispersione di oli minerali, ecc...).

Le principali matrici in cui gli IPA sono presenti risultano le seguenti:

Antropiche:

- Emissioni provenienti da impianti di riscaldamento alimentati con combustibili fossili, legna o gas, da impianti di incenerimento dei rifiuti, da centrali elettriche, ecc...
- Fumi derivanti da qualsiasi tipo di combustione di materiale organico.
- Residui solidi di combustione quali ceneri e materiali particolati provenienti, impianti d'incenerimento dei rifiuti, centrali elettriche, ecc..
- Scarichi di mezzi di trasporto (auto, motocicli, treni, aerei, navi, macchine operatrici, ecc...) alimentati con derivati del petrolio.
- Uso di petrolio e derivati petroliferi.
- Catrame e bitume.
- Alimenti cotti alla brace o affumicati.
- Suolo inquinato.

Naturali:

- Ceneri e materiali lapidei provenienti da eruzioni vulcaniche.
- Carbone vegetale e minerale.
- Residui solidi di ceneri e particolato proveniente da incendi boschivi.

Quesi composti sono, dunque, immessi nell'ambiente principalmente mediante immissioni atmosferiche e sono facilmente trasportati a lunga distanza fino a raggiungere aree remote dove non sono prodotti e utilizzati e diventando, così, composti ubiquitari (Wania e Mackay, 1996) .

Fra le centinaia di IPA identificati, il più studiato è il Benzo[a]pirene (BaP). L'emissione di BaP nell'aria da sorgenti diverse nella Repubblica Federale Tedesca nel 1981 fu stimato ammontare a 18 tonnellate: circa il 30% era dovuto alla

produzione di carbon coke, il 56% al riscaldamento con kerosene, il 13% ai veicoli a motore e il restante 0,5% alla combustione del petrolio per il riscaldamento e per la produzione di energia (World Health Organization Regional Office for Europe, 1987). Tuttavia, i contributi delle diverse sorgenti sono difficili da stimare e variano considerevolmente da Paese a Paese e da città a città. Negli USA, ad esempio, le emissioni dei camini domestici è attualmente considerata la più grande fonte di IPA (US Department of Health and Human Services, Public Health Services, 1994).

Sorgenti stazionarie rappresentano un'alta percentuale del totale delle emissioni annue di IPA. Tuttavia, in aree urbane e suburbane, le sorgenti mobili sono quelle che contribuiscono maggiormente al rilascio di IPA in atmosfera. A causa della loro volatilità sono presenti in atmosfera sia associati alla fase vapore che alla fase particolato, le quali facilitano il loro trasporto atmosferico a lungo raggio (Fernandez et al., 2002).

Numerosi studi hanno permesso di identificare i seguenti IPA come traccianti caratteristici di alcune fonti di inquinamento atmosferico (Daisey et al., 1986; Miguel e Pereira, 1989; Li e Kamens, 1993; Rogge et al., 1993 a, b):

- Combustione di carbone e incenerimento: fenantrene, fluorantene, pirene.
- Incendi boschivi: benzo(a)pirene e fluorantene.
- Combustione di conifere: retene
- Combustione di oli industriali: fluorantene, pirene, crisene.
- Motori a ciclo Otto: benzo(ghi)perilene, indeno(123-cd)pirene, coronene.
- Motori a ciclo Diesel: fluorantene e pirene, uniti ad un alto rapporto fra benzo(b)- e benzo(k)fluorantene.

Proprio per la loro diffusione gli IPA hanno assunto grande rilevanza dal punto di vista ambientale ma anche da quello sanitario per le loro caratteristiche tossicologiche. Ad alcuni di loro, infatti, è associata una tossicità cronica in quanto sospetti cancerogeni; tale ipotesi è correlata alla presenza di quattro o più anelli aromatici da cui prendono origine metaboliti quali i Diidrodiolepossidi, nei quali il gruppo attivo tossicologicamente è collocato nella cosiddetta "Bay Region", cioè l'ansa che si forma dalla fusione angolare di 3 anelli aromatici (vd. Fig. 1.3.2)

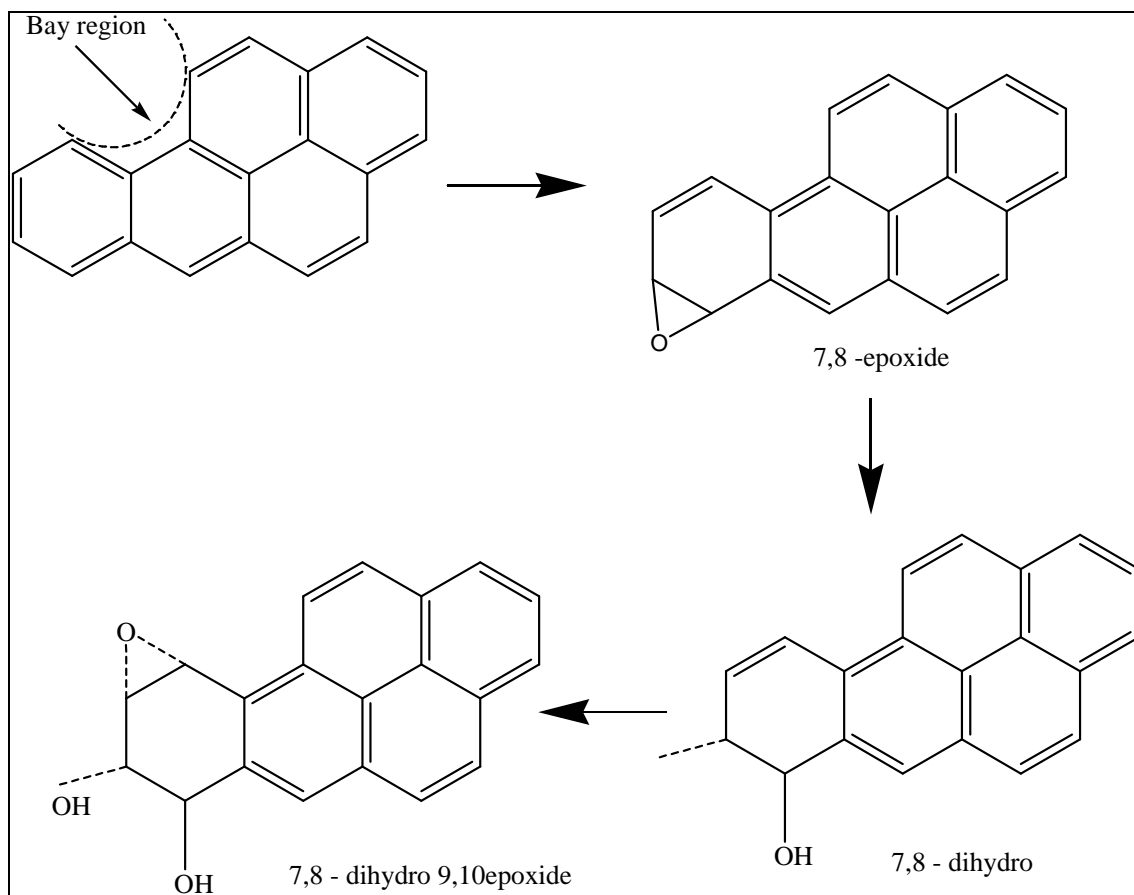


Figura 1.3.2- *Metabolismo del benzo[a]pirene e formazione del dioloepossido.*

In particolare, secondo le direttive europee, a sei di questi idrocarburi (benzo(a)pirene, benzo(a)antracene, dibenzo(a,h)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene) è associata la frase di rischio R45 (può provocare il cancro) o R49 (può provocare il cancro per inalazione). Queste, infatti, sono molecole che, per la loro bassa volatilità, si ritrovano associate alla fase particolato (Ho e Lee, 2002; Caricchia et al., 1999).

1.4 - I POLIBROMODIFENILETERI (PBDEs)

Recenti ricerche hanno posto l'attenzione su sostanze ritenute “sicure” fino a poco tempo fa, sono infatti ritenuti pericolosi composti utilizzati largamente anche in prodotti di uso comune. La loro presenza è stata, infatti, rilevata da poco tempo in regioni remote del pianeta ed è stato dimostrato la loro capacità di accumularsi negli organismi e nei tessuti umani. Tali sostanze vengono definite

“contaminanti emergenti” e comprendono i polibromodifenileteri (PBDEs) e i composti perfluorurati (PFCs) (Richardson and Ternes, 2005).

I PBDEs sono classificati come ritardanti di fiamma e vengono aggiunti ad altri materiali per incrementare la loro resistenza alla combustione (figura 1.4.1).

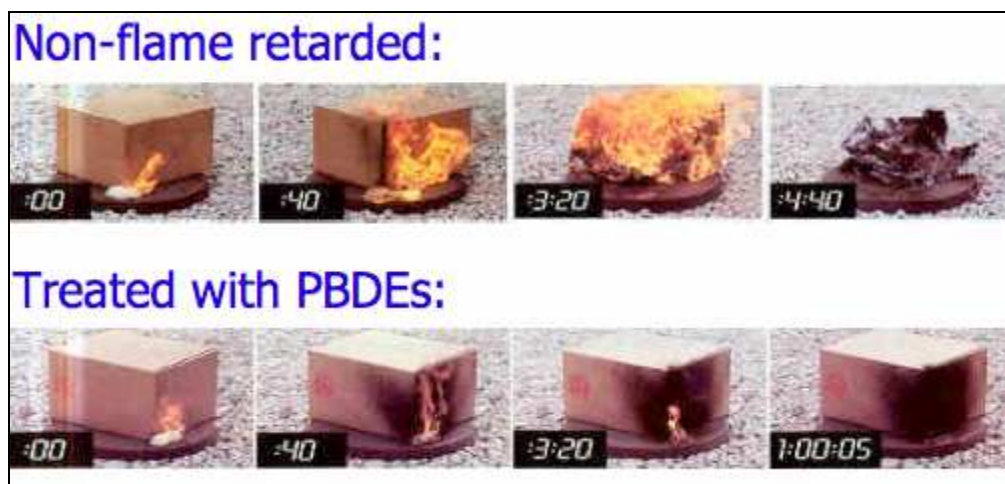


Figura 1.4.1- *Effetto della combustione su materiali trattati e non con ritardanti di fiamma*

La richiesta dei ritardanti di fiamma continua ad aumentare grazie al crescente utilizzo di materiali polimerici nelle costruzioni, nei macchinari elettronici e nei computer. I PBDEs vengono solo additivati ai materiali polimerici, e possono dunque essere rimossi dai prodotti più facilmente rispetto ai ritardanti reattivi, che sono legati chimicamente alle materie plastiche. Essi sono stati diffusamente utilizzati fin dagli anni '70 come ritardanti di fiamma in molti prodotti di uso comune come stoffe, spugne poliuretaniche, apparecchi elettronici e materiali isolanti (Alee et al, 2003).

Questi composti sono prodotti industrialmente (nel 2000 la loro produzione è stata stimata intorno alle 64.000 tonnellate cubiche l'anno) il 50% di questi viene utilizzato in America, mentre in Europa solo il 12% (BSEF, 2000).

La sintesi dei PBDEs avviene attraverso la brominazione dei difenileteri in un solvente come il dibromometano. Le molecole di difeniletere hanno 10 atomi di idrogeno ognuno dei quali può essere sostituito da un atomo di bromo, vedi figura 1.4.2, formando così 209 possibili congeneri, ai quali viene attribuito un

numero da 1 a 209 in base al numero di atomi di bromo presenti sulla molecola e alla loro posizione sui due anelli aromatici (Birnbaum and Staskal, 2004).

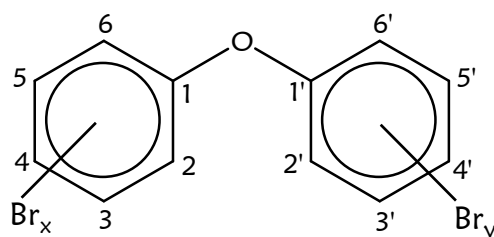


Figura1.4.2 - PBDEs

Nelle miscele commerciali sono pochi i congeneri presenti in quanto molti sono instabili e tendono a debrominare trasformandosi in altri. La mancanza di congeneri puri disponibili è uno dei maggiori impedimenti nelle analisi chimiche per la determinazione delle loro proprietà (Palme et al., 2002).

Le tre miscele tecniche che commercialmente si differenziano per il grado di bromurazione sono:

- **Miscele penta-PBDE:** costituite da tetrabromodifenil etero 24-38%, pentabromodifenil eteri 50-60% e esabromodifenil eteri 4-8%. I congeneri più abbondanti sono il tetra-BDE 2,2',4,4' (IUPAC No 47), i penta-BDE 2,2',4,4',5 (IUPAC No 99) e 2,2',4,4',6 (IUPAC No 100) e gli esa-BDE 2,2',4,4',5,5' (IUPAC No 153) e 2,2',4,4',5,6' (IUPAC No 154). Queste miscele si presentano come dei liquidi viscosi e si ritrovano soprattutto nelle stoffe, nelle schiume e nelle resine; il loro uso è stato proibito dall'Unione Europea nell'agosto 2004.
- **Miscele otta-BDE:** esabromodifenil eteri 10-12%, eptabromodifenil eteri 44%, ottabromodifenil eteri 31-35%, nonabromodifenil eteri 10-11% e decabromodifenil eteri < 1%. I congeneri più abbondanti sono l'epta-BDE 2,2',4,4',5,5',6 (IUPAC no183) e l'esa-BDE 2,2',4,4',5,5' (IUPAC no153). Queste miscele si presentano come polveri bianche e si ritrovano soprattutto nei prodotti più piccoli come gli oggetti da ufficio.
- **Miscele deca-BDE:** nonabromodifenil eteri <3% e decabromodifenil eteri >97%(IUPAC no209). Queste miscele sono i principali prodotti di mercato e costituiscono l'80% della produzione annua di PBDE. Queste si

presentano come polveri bianche e si ritrovano soprattutto negli apparecchi elettronici e elettrici, ma anche nelle stoffe (Birnbaum and Staskal, 2004; Alaee et al., 2003).

Sono composti semivolatili caratterizzati da una bassa pressione di vapore e una scarsa solubilità in acqua, all'aumentare del grado di brominazione queste due proprietà diminuiscono, mentre l'idrofobicità aumenta. I K_{ow} variano a seconda della sostituzione, per i tetra-BDE va da 5,9 a 6,2 e da 6,5 a 7,0 per i penta-BDE, i congeneri con più atomi di bromo nella molecola sono più idrofobici e infatti hanno K_{ow} che variano da 8,4 a 8,9 per gli otta-BDE e pari a 10 per il deca-BDE. Il forte carattere idrofobico conferisce al tetra-BDE, penta-BDE e otta-BDE non solo alta solubilità nei tessuti grassi e la possibilità di legarsi alla frazione organica del particolato, ma anche una maggiore pericolosità dal punto di vista ambientale in quanto queste caratteristiche favoriscono i processi di bioaccumulo (Palm et al., 2002). Nel 1981 è stata riscontrata per la prima volta la presenza di PBDE nei tessuti di pesci campionati in Svezia (Andersson and Blomqvist, 1981), mentre la prima evidenza della loro contaminazione globale è stata riportata nel 1987 quando furono individuati nelle acque del Mar Baltico. Altre ricerche ne hanno evidenziato la presenza in matrici biotiche e abiotiche in molte aree del pianeta (Corsolini et al., 2006; Law et al., 2006; Wolkers et al., 2004), dimostrando che sono persistenti, soggetti a trasporto a lungo raggio e che tendono a bioaccumulare negli organismi.

Questi composti vengono rilasciati non solo dai prodotti finiti ma anche durante i processi di produzione, infatti i più alti livelli sono stati misurati vicino a industrie di ritardanti di fiamma. Oggi la produzione è limitata in poche regioni come Europa Occidentale e Stati Uniti, quindi la maggior parte delle immissioni avviene attraverso l'utilizzo e il riciclaggio dei prodotti contenenti PBDE. I tempi di emivita sono stimati intorno ai due giorni in aria, due mesi in acqua e sei mesi nei suoli o sedimenti. Grazie alla loro bassa pressione di vapore presentano una tendenza a legarsi con il particolato anche se tale processo dipende anche dalla temperatura, dalle dimensioni delle particelle e dalla concentrazione dei composti.

Durante l'ultimo decennio molti studi hanno determinato che tra i BFRs usati i più dispersi nell'ambiente sono i costituenti della miscela penta-PBDE, ovvero il

BDE-47 e il BDE-99. Tutte le attenzioni ultimamente si sono rivolte, quindi, verso questo prodotto, sia per la regolamentazione del suo uso che per la raccolta di dati relativi ai suoi costituenti. E' stato dimostrato, infatti, che i PBDEs "leggeri" hanno una tendenza ad abbandonare lentamente il materiale a cui era stato aggiunto come ritardante di fiamma e a bioaccumularsi negli uomini e nella natura (Gustafsson et al., 1999; Ikonomidou et al., 2002; Law et al., 2003; Mandai et al., 2003). I PBDE si accumulano nei tessuti grassi e biomagnificano nella catena alimentare similmente agli "old POPs" ma differiscono per i meccanismi di esposizioni a cui gli esseri umani sono sottoposti a causa della presenza di questi composti in molti prodotti di uso comune (Figura 1.4.3). L'esposizione tramite la dieta segue lo stesso meccanismo degli altri POPs ma la presenza di PBDE nelle abitazioni e nei veicoli aggiungono un'altra via di esposizione primaria (Frederiksen et al., 2008).

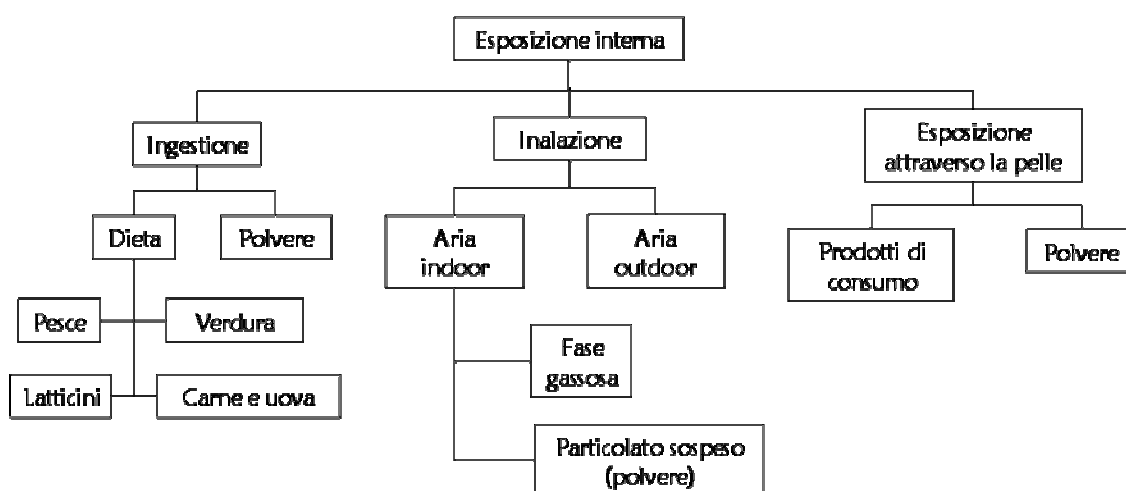


Figura 1.4.3- Vie di esposizione basate sul modello descritto da Thomsen et al., 2006. I prodotti di consumo includono un ampio range di prodotti tra cui tappeti, mobili, etc. (Frederiksen et al., 2008).

Gli studi tossicologici su questa classe di composti sono ancora *in fieri* ma si pensa che abbiano una tossicità simile a quella dei PCBs, a causa della struttura molecolare molto simile e quindi che possano provocare danni al sistema riproduttivo e allo sviluppo, sono inoltre ritenuti cancerogeni. Tuttavia, le ricerche che si occupano delle caratteristiche dei PBDEs e della loro diffusione in natura confermano, in particolar modo per il BDE-47 e il BDE-99, la persistenza, la capacità di bioaccumulo e il potenziale per il LRAT (Gouin and Harner, 2003; Palm et al., 2002; Wania e Dugani, 2003). Per tali ragione negli ultimi anni la produzione e l'utilizzo della miscela penta è stata sottoposta a severe restrizioni e regolamentazioni in gran parte del mondo ed è stata sostituita gradualmente con la miscela deca il cui principale costituente è il BDE-209.

Quest' ultimo ha caratteristiche che si discostano da quelle degli altri BDEs dato l'alto livello di bromurazione e la diversa configurazione tridimensionale che ciò comporta. Se, infatti, le strutture che rappresentano le molecole di PCB, PBB e il deca-BDE appaiono simili quando disegnate in due dimensioni, vi sono importanti differenze tridimensionali che influenzano le proprietà tossicologiche delle molecole dato che ne modificano il tipo di interazioni; diversamente dai congeneri più tossici dei PCB, il deca-BDE non può assumere, infatti, una posizione planare. Il legame etero introduce infatti un'elevata barriera alla rotazione e impedisce l'assunzione della conformazione complanare dei due anelli aromatici data la sua disposizione a 120°. La planarità è, inoltre, sfavorita dalla presenza nelle posizioni orto (2,2' e 6,6') dei sostituenti bromo che danno ingombro sterico (maggiore rispetto agli atomi di cloro) e favoriscono una disposizione perpendicolare dei due anelli. Questa mancanza di planarità, che è alla base della tossicità delle diossine e dei PCB più pericolosi, rende improbabile la presenza di affinità di comportamento tra questi e il deca-BDE. Tale composto tende, in particolari condizioni ambientali (alte temperature, luce, etc..), a degradarsi per dare origine, tuttavia, a composti più tossici a più basso grado di bromurazione quali BDE-47, 99, 100. Non sono, comunque, ancora molti gli studi relativi alla presenza di BDE-209 nell'ambiente e alle reazioni collaterali (degradazione termica e fotolitica) che lo coinvolgono. (Hardy et al., 2002; Gerecke et al., 2008).

1.5 - L'AMBIENTE MONTANO

La neve ed il ghiaccio sono componenti ambientali importanti negli ecosistemi di latitudini temperate e polari infatti il loro effetto può influenzare il bilancio energetico e geochimico di molti inquinanti in scala locale, regionale e globale.

Il ghiaccio rappresenta il 45% della parte acquosa delle nuvole e la neve ricopre più del 50% dei territori nell'emisfero nord (Cabanès et al., 2002). Da sempre le masse glaciali giocano un ruolo di rilievo nei comprensori montani come serbatoio di acqua dolce. Gli apporti idrici da fusione neviglaciale costituiscono una componente non trascurabile all'interno del bilancio idrologico dei bacini montani. Tali afflussi, infatti, concorrono all'alimentazione di acque ad uso irriguo e idroelettrico e, non meno importante, attraverso la ricarica degli acquiferi anche a quella di acque potabili. Da alcuni studi è emerso che lo scioglimento primaverile delle nevi ha un grandissimo impatto sulla concentrazione di composti organici clorurati nei laghi montani e tende ad accrescere in maniera sostanziale il contributo dovuto a deposizioni atmosferiche dirette (Herbert et al., 2006). I ghiacciai sono, inoltre, un elemento caratterizzante del paesaggio alpino e costituiscono un fattore di attrazione ed una risorsa per l'alpinismo e lo sci estivo ed invernale. Questo ha portato ad una sempre maggiore frequentazione turistica delle zone alpine e ad un conseguente aumento delle aree antropizzate e attrezzate per gli sport alpini. Un esempio di quanto detto fino ad ora è rappresentato dalla città di Grenoble (212m), un agglomerato di circa 500.000 abitanti ubicato tra le valli di Chamonix e Maurienne, alimentato dall'acqua proveniente da precipitazioni nevose e dai ghiacciai della catena della Belladonna (Figura 1.5.1). Questa zona si trova vicino ad aree molto trafficate, in particolar modo da mezzi pesanti, e industrializzate (la valle è ricca di industrie elettrochimiche ed elettrometallurgiche che traggono vantaggio dalla produzione di idroelettricità) (Veyssière et al., 2001).

E' un'area molto rinomata per alpinismo e sport invernali in quanto non dista molto da piste da sci o percorsi di alta montagna.

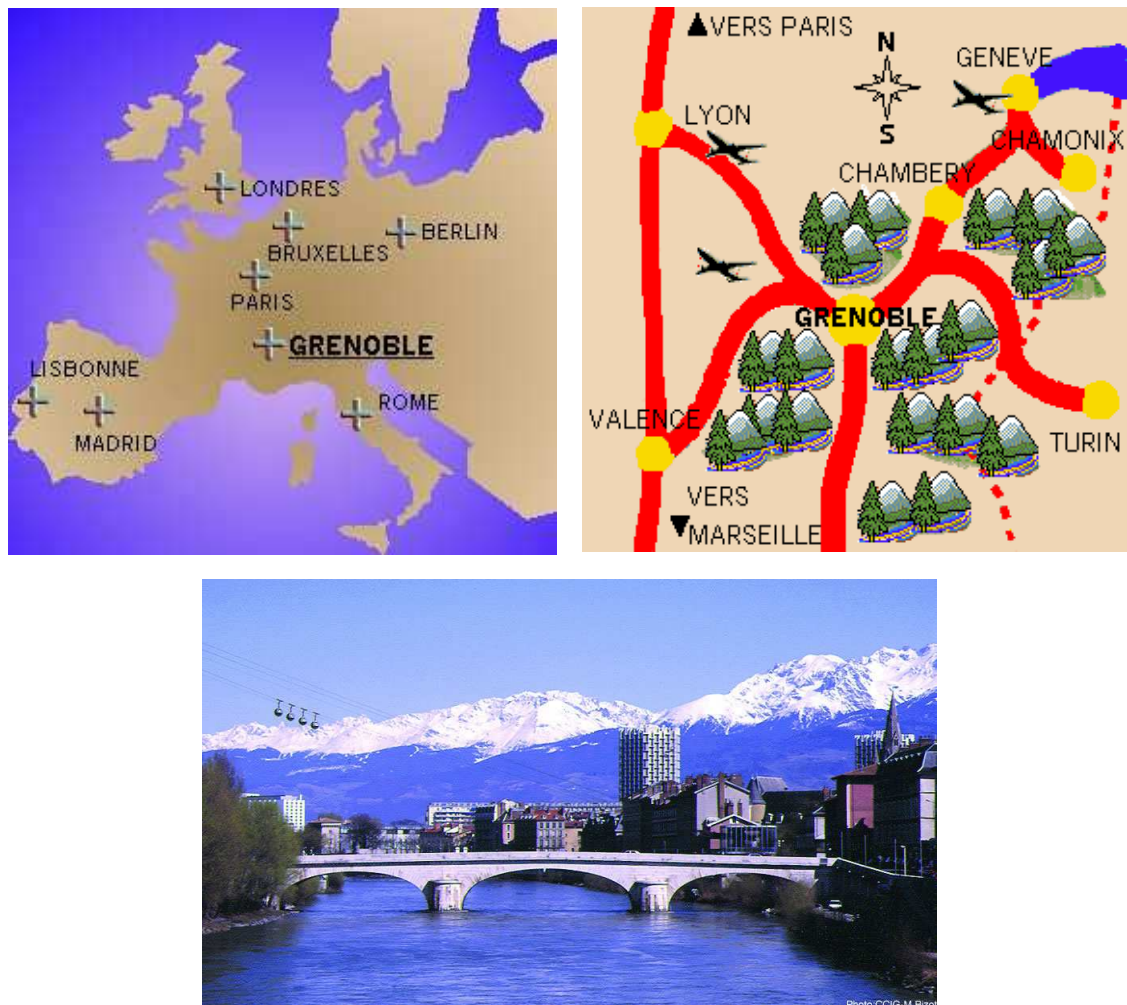


Figura 1.5.1- *La zona dei campionamenti*

Il manto nevoso gioca un ruolo molto importante nel rilascio atmosferico di composti organici considerati semi-volatili in regioni ad elevata latitudine e altezza. Da studi effettuati in zone remote ed alpine è risultata evidente una potenziale esposizione a tali composti organici che hanno tendenza, a causa delle loro proprietà chimico-fisiche, ad accumularsi nelle regioni fredde. In tali zone il manto nevoso immagazzina gli inquinanti durante la stagione invernale per poi rilasciarli nel periodo di scioglimento delle nevi o per trattenerli negli strati più profondi del ghiaccio e della neve.

Di particolare interesse e preoccupazione risultano i livelli elevati di composti organo clorurati determinati nelle regioni fredde (Cabanes et al., 2002).

I meccanismi generali che coinvolgono i POPs ed il loro trasporto a lunga distanza è stato sottoposto a modellistica ma rimane ancora da capire come le condizioni locali (temperatura, direzione del vento prevalente, presenza di alte catene montuose, la porosità e l'età del manto nevoso...) possano influenzare la distribuzione dei POPs a livello globale e locale. Da qui il crescente interesse dello studio di ambienti montani e dei meccanismi di contaminazione e accumulazione dei composti organici nel pack più profondo e il ruolo della neve nel rilasciare composti tossicologicamente rilevanti negli habitat considerati punti sensibili, come per esempio i laghi o i fiumi montani (Carrera et al., 2002; Herbert et al., 2006).

1.6 - L'ANTARTIDE

Il continente antartico è situato oltre il 60° parallelo di latitudine sud e copre una superficie di circa 14 milioni di km². La sua forma circolare presenta un'appendice rivolta verso l'America Meridionale detta Penisola Antartica, vedi figura 1.6.1 . La catena delle Montagne Transantartiche, le insenature del Mare di Ross e del Mare di Weddell dividono il continente in due parti: l'Antartide Orientale, o Grande Antartide, che con i suoi 10 milioni di km² rappresenta la porzione principale del continente, e l'Antartide Occidentale, o Piccolo Antartide, che si estende solo per circa 2,5 km² e presenta sotto i suoi ghiacci un complesso arcipelago. Il continente è circondato da una striscia di mare detta Convergenza Antartica che separa l'Oceano Meridionale o Antartico, a contatto con il continente, dagli oceani Atlantico, Pacifico e Indiano.

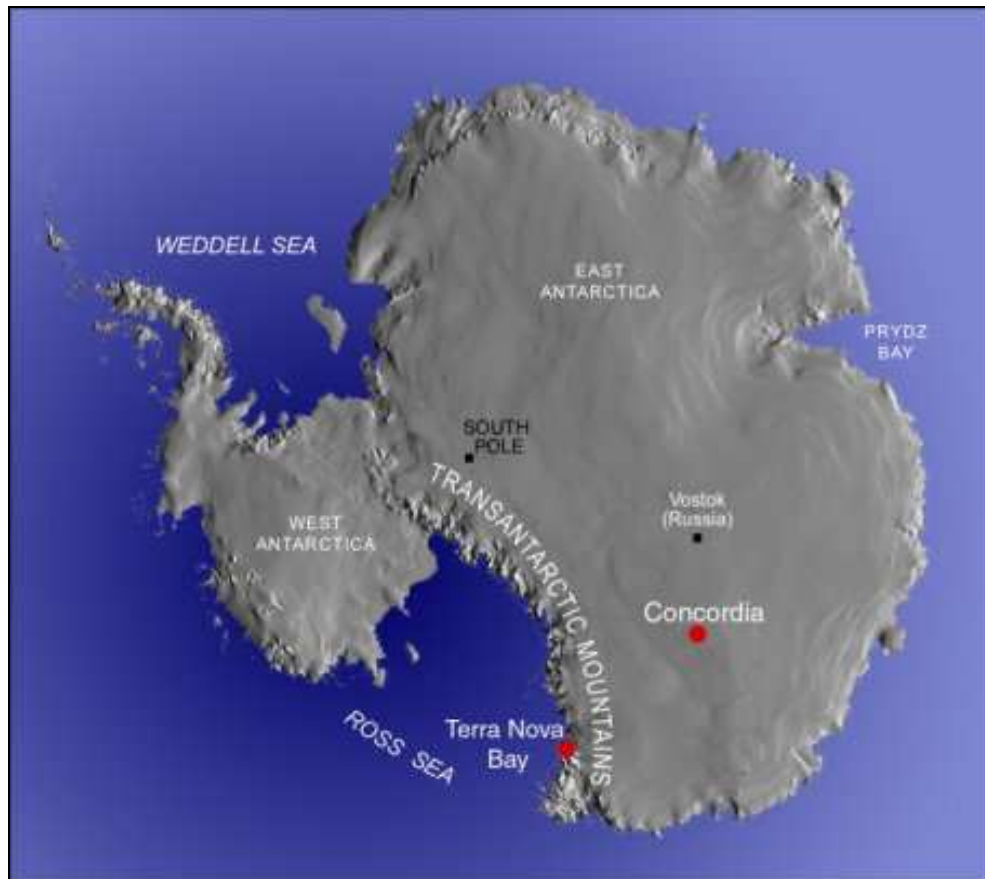


Figura 1.6.1 *Il continente antartico*

Il continente antartico è ricoperto per il 97% da ghiaccio con uno spessore medio di 2400 m, in alcune zone oltrepassa i 4000 m ed arriva a dei massimi di 4700 m. I ghiacci antartici rappresentano il 91% di ghiacciai e il 68% delle riserva di acqua dolce del pianeta.

I ghiacciai possono essere di vario tipo e origine. Ghiacciai importanti di acqua dolce sono il Drygalsky, il David, l'Aviator e il Rennik ma il più esteso è il Lambert, con il suo bacino di alimentazione di 2,5 milioni di km². Alcune parti della calotta oltrepassano le coste e vanno a ricoprire mari sia interni che periferici con grandi piattaforme glaciali, queste possono estendersi anche fino a 150 km dalla costa. Un esempio è la piattaforma di Ross che occupa 530.000 km² sul mare di Ross.

Il ghiaccio di origine marina va a formare la banchisa, o ice-pack, il suo spessore e la sua superficie dipendono da condizioni che variano stagionalmente. La sua espansione diviene massima nel mese di settembre quando lo spessore raggiunge i 3-4 metri e la superficie circa 20 km². Durante l'estate l'80% del ghiaccio

marino si scioglie, la velocità di scioglimento è doppia rispetto a quella di formazione, e nel mese di febbraio le dimensioni si riducono a 4 km².

Nella banchisa si trovano zone di mare deglaciato dette polynia, sviluppatasi sotto l'azione delle correnti marine e dei venti catabatici, queste sono molto importanti nel trasferimento di calore dagli oceani all'atmosfera, nello scioglimento dei ghiacci e per gli ecosistemi.

Il 2,4% del territorio non è coperto da ghiacci e presenta rocce modellate dal ghiaccio, terreni detritici, laghi di acqua dolce, soprattutto lungo la costa, e alcuni laghi salati, originati dal sollevamento dei margini della calotta e quindi dall'isolamento dell'acqua marina negli avvallamenti.

Le temperature in questa regione sono estremamente basse. Nei mesi estivi le temperature medie oscillano tra gli 0°C delle fasce costiere e i -32°C delle zone interne più elevate, in inverno si arriva a -20°C nelle zone costiere e a -70°C nelle aree continentali. Le basse temperature sono dovute alla differenza fortemente negativa tra le radiazioni solari in entrata e in uscita, il 90% delle radiazioni incidenti vengono, infatti, riflesse senza generare riscaldamento. Le cause principali dell'albedo sono:

- la latitudine, la quantità di radiazioni solari che raggiungono questa regione è molto più bassa rispetto ai tropici;
- la copertura di ghiacci e neve, molto estesa durante l'inverno favorisce la riflessione delle radiazioni solari incidenti;
- la copertura nuvolosa, molto bassa nelle zone interne e più elevata verso le zone costiere, a una quota media di 2500 metri l'aria è rarefatta e le nubi sono assenti.

Dall'interno del continente verso le zone costiere spirano dei venti a velocità moderate di 4-5 m/s detti d'inversione. Questi sono originati dalla differenza di densità degli strati d'aria, la parte bassa dell'atmosfera a contatto con la superficie del ghiaccio è infatti più fredda e densa, questo fenomeno è chiamato inversione termica superficiale. I venti d'inversione passando da zone continentali di aria densa e fredda alle zone periferiche più calde accelerano sotto la spinta della forza di gravità e si formano quindi i venti catabatici. Questi venti hanno velocità molto elevate superando i 300 Km/h e originano violente

tempeste quando incontrano le masse d'aria più calde lungo la linea di convergenza antartica (Manzoni, 2001; Baroni, 2001).

L'Oceano Meridionale copre una superficie di 36 milioni di Km². Le acque superficiali antartiche sono separate dalle acque superficiali subantartiche degli oceani Pacifico, Atlantico e Indiano da una zona oceanica ben distinta detta Convergenza Antartica o Fronte Polare. Le differenze tra le due regioni oceaniche non sono solo geografiche ma anche chimico-fisiche e di conseguenza biologiche.

L'Oceano Meridionale ha un complesso sistema di correnti marine originate da due fattori principali: i venti e la differenza di temperatura e salinità tra le varie zone. La morfologia del continente causa delle deviazioni a queste correnti, originando così nuove correnti con direzione e caratteristiche specifiche.

La Divergenza Antartica è caratterizzata da 2 correnti marine opposte: la Corrente Circumpolare Antartica si muove da ovest verso est, nella direzione dei venti che la originano, e ha una componente verso nord dovuta alla rotazione terrestre e la Corrente Polare che si muove verso ovest, vedi figura 1.6.2. La Divergenza Antartica è caratterizzata da fenomeni di risalita di acque profonde che sono più calde, salate e ricche di nutrienti come il fitoplacton. La corrente che scorre tra la Divergenza Antartica e il continente subisce delle deviazioni causate dalla presenza di baie, promontori, sporgenze di ghiaccio e dall'articolata topografia sottomarina. Le principali deviazioni si trovano quindi nelle profonde insenature del mare di Weddell e di Ross.

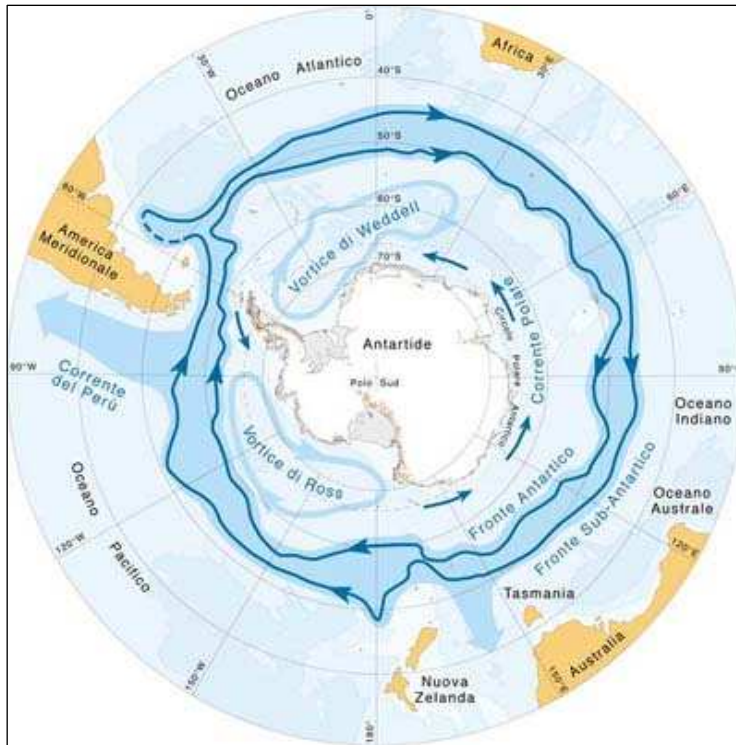


Figura 1.6.2 - Divergenza Antartica

Nella zona del Fronte Polare le fredde acque superficiali antartiche (Antarctic Surface Water) si immergono sotto le calde acque subantartiche e continuano a muoversi verso nord a una profondità intermedia (Antarctic Intermediate Water), favorendo così gli scambi di calore e sostanze fra l'oceano meridionale e gli altri oceani. Sotto l'Antarctic Surface Water scorre l'Antarctic Circumpolar Deep Water, la massa d'acqua più grande dell'Oceano Meridionale che si muove verso sud risalendo nella zona della Divergenza Antartica, la risalita è dovuta al fatto che queste acque sono più calde, saline e ricche di nutrienti rispetto a quelle superficiali. Vicino al continente si forma l'Antarctic Bottom Water caratterizzata da bassa salinità e temperatura e maggiore densità, questa corrente quindi scende lungo la scarpata continentale raffreddando le acque più profonde. L'Antarctic Bottom Water si forma nei mari di Weddell e di Ross e in altre aree costiere dell'Antartide orientale a causa delle particolari condizioni regionali che determinano la presenza di una vasta area ghiacciata e della polynia, vedi figura 1.6.3.

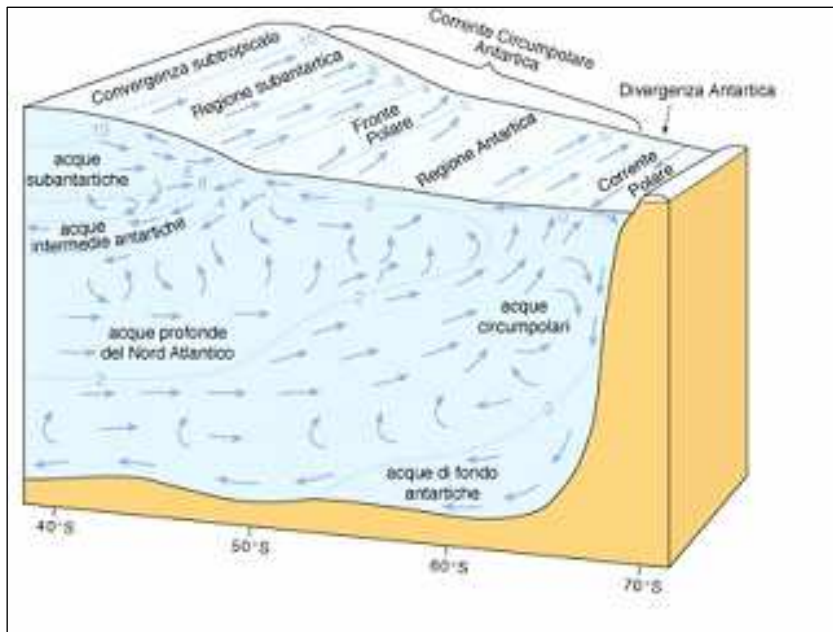


Figura 1.6.3- Sistema di correnti

Il mare di Ross è la zona oceanica più a sud della terra, si estende, infatti, fino al 78° di latitudine, durante l'inverno il 68% di questo mare è ricoperto dal ghiaccio e a dicembre si formano ampie zone di polynia, vedi figura 1.6.4. Nelle acque più profonde vengono distinte, in base alla temperatura e salinità, tre masse d'acqua: l' Antarctic Surface Water, la Circumpolar Deep Water e l'Antarctic Bottom Water. Nella zona della scarpata le masse d'acqua vengono distinte in 5 categorie: Antarctic Surface Water con temperature più alte in estate grazie al ghiaccio che si scioglie e con una salinità molto variabile; High Salinity Shelf Water con i valori più alti di densità e salinità; Low Salinity Shelf Water, nella parte orientale del Mare di Ross, con temperature leggermente più elevate rispetto alle acque superficiali al punto di congelamento e salinità inferiore; Ice Shelf Water, nella parte occidentale, con temperature inferiori a quelle di congelamento e Modified Circumpolar Deep Water che sono masse d'acqua penetrate nella piattaforma continentale più calde e a una profondità di 200-300 metri.

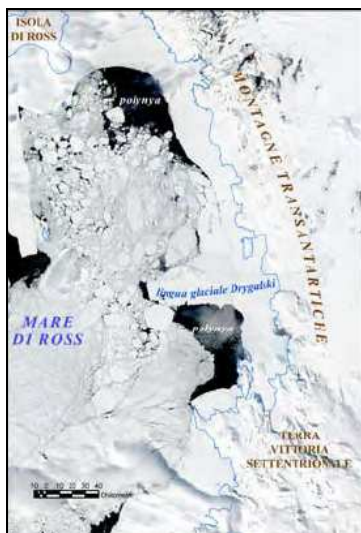


Figura 1.6.4- Mare di Ross

1.7 - SCOPO DELLA TESI

Questo progetto di ricerca ha avuto come oggetto lo studio del destino e dei principali processi ambientali (ripartizione fase gassosa- particolato, flussi di scambio aria-acqua, bioaccumulazione, etc.) che si instaurano durante il trasporto di alcune classi di Composti Organici Persistenti (POP). Tali composti vengono, infatti, ritrovati anche in zone molto lontane dalla loro sorgente di emissione in quanto sono frazionati, secondo le loro proprietà chimico-fisiche, in base a latitudine ed altitudine. Per tale motivo sono stati analizzati campioni di diverse matrici ambientali (neve, aria, acqua, biota) provenienti sia da regioni ad elevata altitudine, come le Alpi francesi, che da zone remote come l'Antartide al fine di studiarne i due aspetti. Le caratteristiche di alta persistenza nell'ambiente e semivolatilità hanno, infatti, contribuito alla presenza POPs in regioni dove non sono mai stati prodotti e/o utilizzati come le zone polari di entrambi gli emisferi. La loro presenza in aree remote è giustificata dal trasporto a lunga distanza (LRT= Long Range Transport); tale processo dipende sia dalle condizioni atmosferiche che dalle proprietà chimico fisiche dei POPs, come spiegato dal modello "global distillation" proposto da Wania and Mackay (1996).

Per quanto riguarda lo studio della distribuzione dei POPs in ambienti montano è stato effettuato un campionamento contemporaneo di aria e neve superficiale al fine di poter valutare non solo la ripartizione tra aria e atmosfera ma anche

l'influenza della superficie specifica della neve (SSA) sulla distribuzione degli inquinanti e dell'effetto "scavenging" operato dalla neve stessa nei confronti dell'atmosfera. Mentre l'analisi di tre diverse matrici di campioni antartici ci ha consentito di avere un quadro del livello di contaminazione raggiunto oltre a permetterci di approfondire come tali composti si distribuiscono tra le varie matrici ambientali e i meccanismi di trasporto che si instaurano permettendoci di poter fare delle osservazioni più precise riguardo il destino ambientale di questi composti.

La ricerca si è focalizzata in particolare su alcuni "*old POPs*", come gli IPA , il cui uso e la cui produzione sono regolamentati da anni a livello mondiale e "*emerging POPs*", i PBDEs, una nuova classe di composti emergenti largamente usata come ritardante di fiamma.

CAPITOLO 2

PARTE SPERIMENTALE

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 – STUDIO DELLA DISTRIBUZIONE DEI POP_s IN REGIONI MONTANE : CAMPAGNA DI CAMPIONAMENTO NELLE ALPI FRANCESI (PROGETTO GALILEO)

Sono stati realizzati campionamenti contemporanei di aria e neve presso la stazione del Centre d'Etude de la Nieve (CEN) a Col de Porte (45°12' N, 5°44' E) nella zona di Charreuse a circa 10 km a nord di Grenoble ad un'altitudine di 1320 m. Il sito di campionamento è ubicato all'interno della stazione meteorologica per gli studi della neve (vedi figura 2.1.1), quindi in una zona localmente non contaminata, ed immediatamente prospiciente ad un impianto di risalita (utilizzato per lo più nei fine settimana) ed ad una strada di montagna che porta alle piste da sci presenti nelle vicinanze.



Figura 2.1.1 – *Sito di campionamento a Col de Porte*

I campionamenti si sono svolti in due periodi successivi (il primo tra il 16 ed il 21 gennaio 2006 ed il secondo tra il 2 ed il 7 febbraio 2006) quando le condizioni meteorologiche erano favorevoli agli scopi di questo studio (nevicata e giorni successivi ad una nevicata). Sono stati raccolti in totale 9 campioni di aria e 9 campioni di neve (vedi tabella 2.1.1).

Tabella 2.1.1 – Campioni e date dei campionamenti

DATA	CAMPIONE ARIA	CAMPIONE NEVE
16/1/2006	-	N1
17/1/2006	A1	N2
18/1/2006	A2	N3
19/1/2006	A3	N4
20/1/2006	A4	N5
21/1/2006	A5	N6
2/2/2006	-	N7
3/2/2006	A7	N8
4/2/2006	A8	-
6/2/2006	A8b	N9
7/2/2006	A9	-

I campionamenti atmosferici sono stati raccolti per un periodo di 24 ore allo scopo di avere una quantità di POPs sufficiente per la loro determinazione. I campioni di neve per la misura della superficie specifica e dei composti organici adsorbiti sono stati raccolti, invece, tra la 22esima e 24esima ora di campionamento.

Il campionamento di neve ha riguardato solo la parte più superficiale del manto nevoso, circa 3 cm, che è quella direttamente a contatto con l'atmosfera e di conseguenza la più suscettibile all'equilibrio termodinamico che si instaura direttamente tra i POPs adsorbiti e i cristalli di neve.

2.2 - METAMORFISMO DELLA NEVE

Il manto nevoso è costituito da strati ognuno con caratteristiche omogenee. Le proprietà meccaniche del manto derivano dalle caratteristiche dei vari strati e dalle interazioni fra uno strato e l'altro.

Ogni strato nevoso possiede una propria identità in conseguenza delle condizioni meteorologiche in cui si è formato ed evoluto ed è costituito da uno “scheletro” di grani di ghiaccio e da spazi occupati da aria o acqua allo stato liquido .

I cristalli che compongono i vari strati subiscono continuamente delle trasformazioni da quando si depositano al suolo fino alla loro completa fusione. Possiamo avere dei processi di distruzione delle loro forme e, in particolari condizioni, anche processi di costruzione di nuove forme (Colbeck et al., 2001).

I processi di trasformazione dei cristalli, detti metamorfismi, sono fondamentalmente di quattro tipi:

- 1-metamorfismo da gradiente debole (isotermia) (formazione di neve vecchia granulosa)
- 2- metamorfismo da gradiente elevato (formazione di cristalli angolari)
- 3- metamorfismo da fusione e rigelo (formazione di neve primaverile)
- 4- metamorfismo meccanico (formazione di neve ventata)

Il gradiente di temperatura nel manto nevoso è dato dal rapporto tra una differenza di temperatura in due punti (posti sulla stessa verticale) e la loro distanza (vedi figura 2.2.1).

- debole ($< 0,05^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)
- medio (gradiente compreso tra $0,06\text{-}0,19^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)
- elevato (gradiente $> 0,2^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)

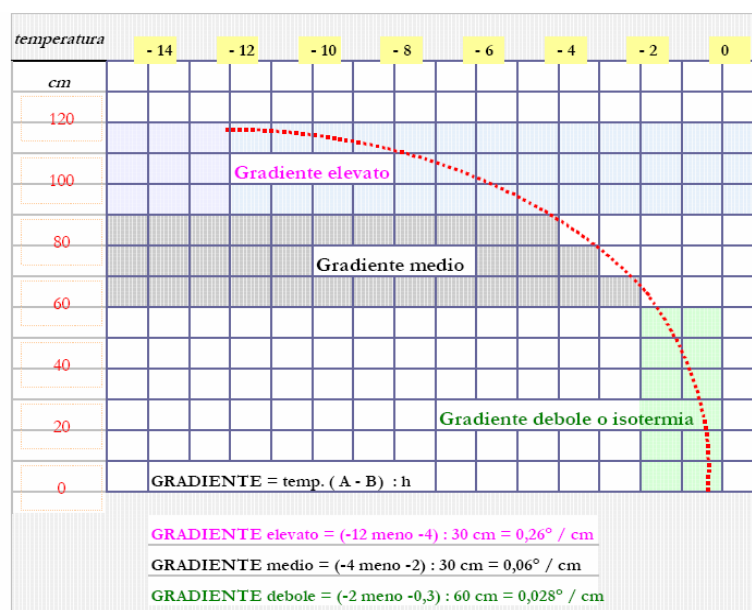


Figura 2.2.1- Grafico riassuntivo degli andamenti dei metamorfismi con la temperatura

2.2.1 - Metamorfismo da gradiente debole

Il metamorfismo per gradiente debole (isotermia) trasforma i cristalli di neve fresca in neve vecchia granulosa, provocando l'assestamento e il consolidamento dello strato nevoso (dalla coesione per feltratura a quella per sinterizzazione) come riportato in Figura 2.2.2. Con il tempo mite questo processo richiede solo qualche giorno, mentre con il freddo intenso può durare settimane.

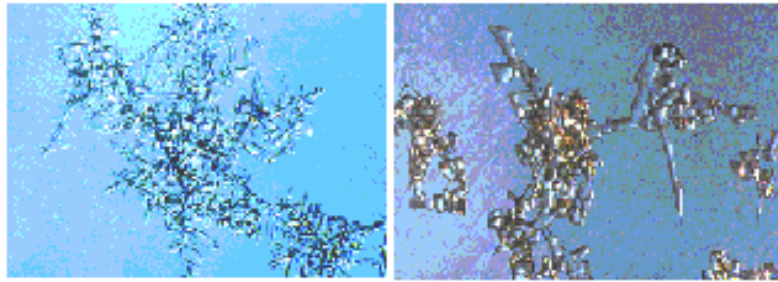


Figura 2.2.2- *Metamorfismo da gradiente debole, da neve fresca a neve depositata granulosa*

I cristalli di neve fresca si trovano in condizioni di equilibrio precario, la natura tende a semplificare queste forme complesse riducendone la superficie. Le piccole punte dei cristalli di neve cominciano a sublimare (trasformazione dallo stato solido a quello gassoso) e il vapore d'acqua che ne risulta si deposita al centro del cristallo. In questo modo si ottengono grani tondi che occupano meno spazio dei cristalli iniziali: la neve si assesta, i cristalli si toccano e formano dei legami (sinterizzazione), aumenta la densità e la coesione del manto nevoso (vedi Figura 2.2.3).

Questi processi trasformano i cristalli di neve fresca, più o meno ramificati, in pulviscoli di ghiaccio con un diametro medio di 0,5 mm.

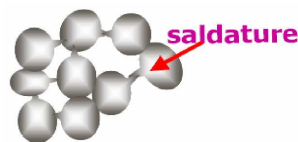


Figura 2.2.3- *Sinterizzazione*

2.2.2 -Metamorfismo da gradiente elevato

Quando vi è elevata differenza di temperatura all'interno del manto nevoso si verifica una condizione di squilibrio dovuta al fatto che l'aria che circonda i cristalli negli strati inferiori è più calda e meno densa rispetto all'aria negli strati superiori. Si attiva quindi una circolazione verticale dell'aria dalle quote inferiori alle quote superiori.

L'aria calda trascina una certa quantità di vapor d'acqua, che, ricristallizzandosi al contatto con i cristalli più freddi nelle quote superiori, si deposita su questi (vedi Figura 2.2.4). Nella fase iniziale i cristalli aumentano progressivamente le loro dimensioni diventando spigolosi. Nella fase finale, invece, si ha la formazione di nuovi cristalli.



Figura 2.2.4- *Metamorfismo da gradiente elevato, vaporizzazione di H_2O .*

Questi cristalli vengono chiamati “cristalli a calice” o “angolari”. I cristalli nella fase finale di questa trasformazione assumono infatti una caratteristica forma a calice con dimensioni consistenti (5-8 mm). La velocità di questo processo dipende dal gradiente termico all'interno del manto nevoso. E' importante sottolineare che anche la vecchia neve granulosa può essere trasformata in cristalli angolari come si può vedere dalla Figura 2.2.5.

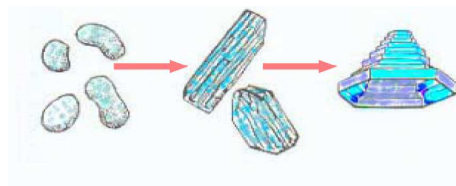


Figura 2.2.5- *Formazione di cristalli a calice*

I cristalli angolari si possono creare, non solo vicino al suolo, ma anche negli strati intermedi, per esempio quando si ha la deposizione di neve fresca su un manto nevoso umido o su una crosta da rigelo. Il metamorfismo costruttivo si sviluppa in particolare su pendii esposti ai quadranti nord, con temperature ambientali basse, con poca neve, in presenza di arbusti (mirtilli, rododendri, ontani) e cavità tra i massi, ecc...

I cristalli, con le loro forme piramidali cave o sfaccettate spigolose, sono senza coesione tra loro e molto fragili. Quando questo strato viene sollecitato i cristalli si frantumano provocando un brusco assestamento del manto nevoso che tende a scivolare su di essi.

Questi cristalli non si modificheranno più nel corso dell'inverno, fino a quando inizierà il processo di fusione.

2.2.3 Metamorfismo da fusione

In primavera (in determinate condizioni anche in inverno) il manto nevoso o la sua superficie può raggiungere la temperatura di 0°C , cioè il punto di fusione della neve. Il riscaldamento produce un film d'acqua sulla superficie (vedi Figura 2.2.6).

- Se l'acqua è presente in modeste proporzioni, riempie le cavità dei cristalli e li avvolge di un velo sottile: la neve diventa umida.
- Quando inizia a percolare verso il basso, più o meno velocemente a seconda della densità degli strati, la neve diventa bagnata, tipica nelle ore pomeridiane della primavera.

L'acqua scendendo negli strati del manto nevoso, riempie le cavità tra i singoli cristalli e smussa gli spigoli, sostituendo la vecchia coesione per sinterizzazione, con la "coesione per capillarità" (allo stesso modo in cui i grani di sabbia si legano fra di loro). Ma quando l'acqua di fusione diventa abbondante, i legami tra i cristalli sono rapidamente distrutti e il manto nevoso diventa scivoloso, può mettersi in movimento causando valanghe di neve a debole coesione, bagnata.

Se la temperatura ritorna sotto lo 0°C l'acqua di fusione gela cementando tra loro i cristalli di neve, coesione per rigelo, formando croste di neve gelata, anche dello spessore di qualche decina di cm (neve trasformata). La neve di fusione o primaverile a grani grossi (più di 1 mm di diametro) si forma quindi per fusione e successivo rigelo.

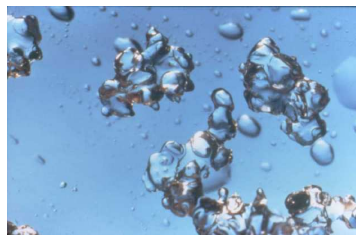


Figura 2.2.6- *Fusione dei cristalli di neve*

2.2.4 Metamorfismo meccanico

Il vento modifica la neve, oltre che durante la precipitazione, anche dopo la sua deposizione al suolo. I continui urti spezzano le ramificazioni riducendo la neve ad una polvere di cristalli di ghiaccio con diametro inferiore a 0,5 mm.

La neve ventata ha proprietà meccaniche completamente diverse da quelle della neve fresca: non è plastica, presenta sempre coesione (formazione di lastroni) ed ha un comportamento fragile (vedi Figura 2.2.7).



Figura 2.2.7- *Metamorfismi della neve: forma a stella caratteristico della neve fresca cadente, forma ad ago caratteristico della neve depositata nel manto dopo alcuni giorni, forma a colonna e forma mista tipici della neve in fase di fusione, forma a stella brinata caratteristico della neve depositata in condizioni di temperatura inferiori a 5 gradi.*

In Figura 2.2.8 è riportato un grafico riassuntivo dei vari metamorfismi sopra citati.

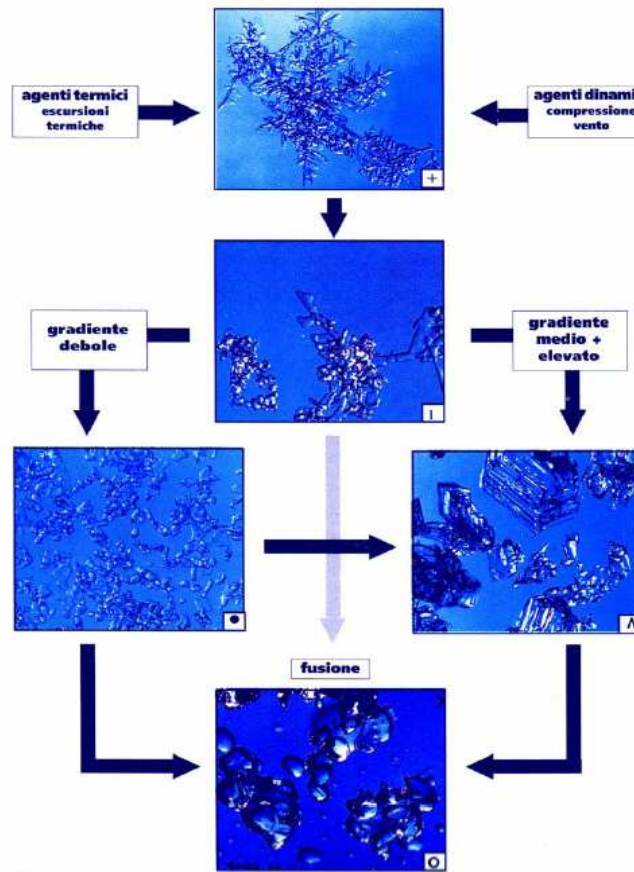


Figura 2.2.8 – Riassunto dei vari metamorfismi (*Scuola interregionale di alpinismo sci Alpinismo LPV, Adams-Miller Montana State University Bozeman Montana 2002*).

2.3 - SUPERFICIE SPECIFICA DELLA NEVE

La superficie specifica della neve (SSA) è definita come il rapporto tra l'area e la massa del fiocco di neve ed è espressa in cm^2/g .

$$SSA = S / \rho_{\text{snow}} V \quad (1)$$

Dove S e V sono rispettivamente la superficie e il volume della neve, ρ_{snow} la densità.

E' stato trovato sperimentalmente che la SSA di un fiocco di neve tende a diminuire con il tempo (Legagneux et al., 2002); si avrà, dunque, il massimo di SSA nel fiocco in caduta mentre se ne osserverà una diminuzione andando dalla superficie del manto agli strati più profondi di questo. Ciò è causato, com'è stato già osservato in precedenza, dalle

modificazioni strutturali che il cristallo subisce dopo la sua deposizione (metamorfismo della neve).

La dinamica della diminuzione della SSA del cristallo nel tempo è influenzata da numerosi parametri quali per esempio: temperatura, ventilazione, permeabilità, umidità relativa, aumento di densità, ecc...

La misura di questo parametro può essere descritta, in particolare, con tre equazioni matematiche diverse e qui di seguito riportate (Cabanes et al., 2003) :

$$SSA = SSA_0 - \alpha_{lin} t \quad (2)$$

$$SSA = SSA_0 \exp(-\alpha_{exp} t) \quad (3)$$

$$SSA = -\alpha_{log} \log t + SSA_1 \quad (4)$$

Con:

SSA_0 = SSA del fiocco appena caduto

SSA_1 = SSA dopo l'unità di tempo

α_{exp} , α_{lin} , α_{log} = costanti di tempo

La scelta di utilizzare un'equazione piuttosto che un'altra è strettamente legata al tipo di trasformazione fisica che si deve investigare (lo strisciamento, per esempio, è descritto bene con l'equazione 2) ed al luogo in cui sono effettuate le misure sperimentali (il caso di Col de Port analizzato nel presente studio, per esempio, segue meglio l'equazione 3) (Cabanes et al., 2003). Le equazioni sopra mostrate sono state formulate considerando minima l'influenza del vento che abbiamo visto essere, nella realtà, un parametro importante per il metamorfismo e, quindi, per la SSA. Un altro parametro che influenza il metamorfismo è la temperatura in quanto è alla base dei processi di sublimazione/condensazione della neve ed è legata ad essi da proporzionalità inversa. Mettendo in relazione $\ln \alpha_{exp}$ e $1/T$ e considerando che i processi attivati termicamente (il metamorfismo è uno di questi) obbediscono alla legge di Arrhenius:

$$K = A \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

Con K costante cinetica, A costante, E_a energia di attivazione, R costante universale dei gas ($8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T la temperatura (K).

L'equazione che meglio descrive l'andamento di SSA in funzione di questo parametro è la 2 con α_{exp} dato da:

$$\alpha_{\text{exp}} = 76,6 \exp (-1708/T) \quad (6)$$

con T espresso in Kelvin.

Tuttavia, anche questa equazione è affetta da approssimazioni; infatti, anche in questo caso, non si tiene conto di numerosi altri parametri, come: l'aumento della densità della neve causata dal vento, il peso degli strati successivi e la permeabilità che interessa il movimento del vapore acqueo durante la stratificazione della neve e quindi le trasformazioni del cristallo. È difficile, dunque, poter tenere conto con un modello o con un'equazione matematica di tutti i parametri ambientali che influenzano i processi di trasformazione del manto nei vari strati che lo compongono. Quindi, le equazioni matematiche che descrivono questi processi saranno sempre affette da approssimazioni più o meno lievi.

2.3.1 Misura della superficie specifica della neve (SSA)

La SSA della neve è stata misurata registrando l'isoterma di adsorbimento di CH₄ sulla neve alla temperatura dell' N₂ liquido (77K) (Legagneux et al., 2002). In figura 2.3.4a sono mostrati uno schema dell'apparecchiatura usata per la misura e l'isoterma tipica di adsorbimento del CH₄ (figura 2.3.4b). I campioni di neve sono stati posti in fiale di vetro e conservati in N₂ liquido fino al trasferimento al LGGE (Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de l'Environnement) di Grenoble per le misure.

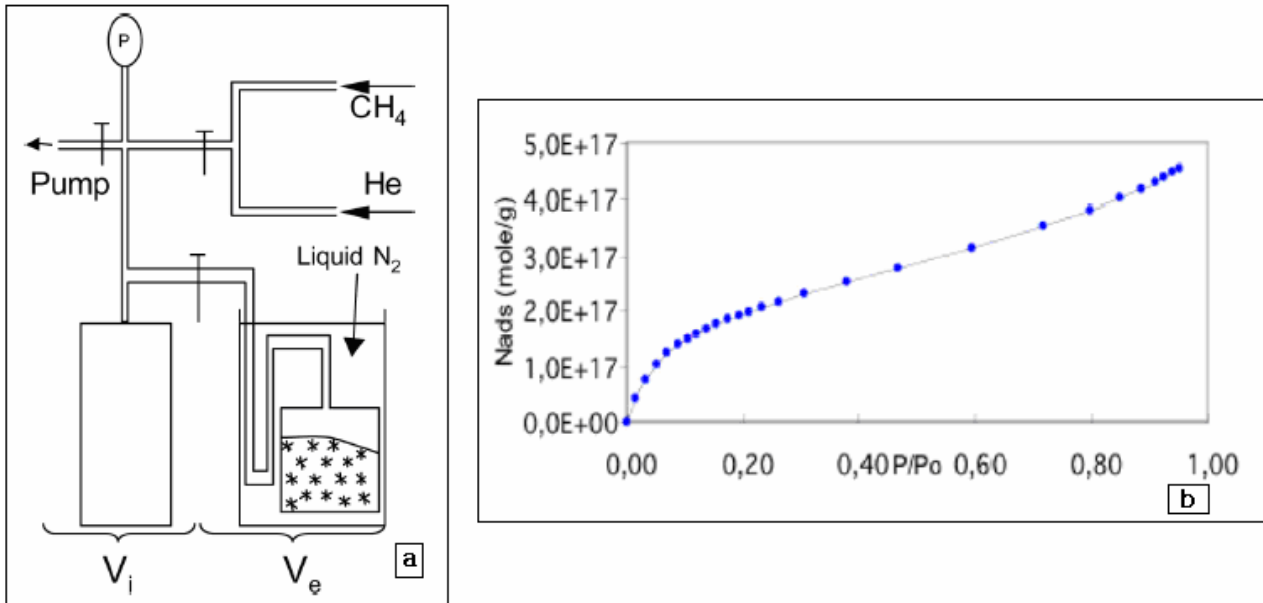


Figura 2.3.4 – a) Principio dell' impianto volumetrico usato per misurare la superficie specifica della neve; b) Esempio di isoterma d'adsorbimento del metano ottenuto dal metodo volumetrico (Legagneux et al., 2002).

Le misure effettuate sono molto delicate ed hanno richiesto tempo per la loro realizzazione. La scelta di utilizzare l'isoterma di CH₄ invece di quella di N₂ è dovuta al fatto che la sua pressione di saturazione è $P_0=12,77$ mbar e quindi può essere trattato come un gas ideale. Il metano è introdotto nel volume V_i e viene registrata la sua pressione con un manometro di capacità; dalla legge dei gas perfetti, si ricava il numero di molecole n_i .

$$P_i V_i = n_i R T$$

Successivamente il metano viene espanso nel volume V_e , che contiene la neve a 77 K (Dominè, 2001, Cabanes et al., 2001). Viene registrata la pressione P_e che permette di ricavare, con la legge dei gas perfetti, il numero di molecole n_e ed il numero di molecole adsorbite sulla neve ($n_i - n_e$) alla pressione di equilibrio P_e .

La quantità di metano è man mano incrementata in modo da ottenere un'isoterma di adsorbimento.

I volumi V_i e V_e vengono misurati facendo espandere l'elio da un volume precedentemente calibrato. È stato misurato, inoltre, il volume morto, inteso come il volume non occupato dalla neve e dato da $V_e - \text{Volume neve}$, facendo espandere elio da un volume iniziale, V_i (1029 cm³), a V_e (1890 cm³); l'elio risulta un gas adatto per valutare il volume morto in quanto non viene adsorbito dalla neve (Hanot and Dominè, 1999).

Dopo aver registrato l'isoterma di adsorbimento viene applicato il trattamento BET (dedotto da S. Brunauer, P. Emmett e E. Teller; Velumapalli, 1993) in cui si considera che l'iniziale strato di adsorbito possa fungere da ulteriore strato di adsorbimento. In questo caso, infatti, l'isoterma non si appiattisce al valore di saturazione a pressione elevata, ma continua ad innalzarsi all'aumentare della pressione applicata (Vedi Figura 2.3.4 b).

L'isoterma più ampiamente utilizzata per descrivere questo tipo di adsorbimento multistrato è quella definita come isoterma BET (2):

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \left(\frac{C-1}{n_m \cdot C} \right) P/P_0 \quad (2)$$

Dove P e P_0 sono rispettivamente la pressione e la pressione di vapore saturo del CH_4 , n è il numero di molecole adsorbite in equilibrio con P , n_m è il numero di molecole quando il monostato è completo e C è la costante BET relativa al calore BET netto di adsorbimento, ΔQ , dato da: $RT \ln C = \Delta Q$.

Dal coefficiente angolare e l'intercetta del diagramma BET è possibile ricavare C e, quindi, calcolare ΔQ e n_m , da cui si può dedurre l'area di superficie una volta nota l'area di una molecola. Come area di una molecola di metano è stato adottato il valore di $19,18 \text{ \AA}^2$ (Chaix et al., 1996).

2.4 – MISURE FISICHE DELLA NEVE

Come illustrato nei paragrafi precedenti, il manto nevoso si forma per stratificazione di successive precipitazioni di neve fresca; i diversi strati si distinguono tra loro per caratteristiche geometriche e strutturali uniche e, in particolare, per una superficie specifica differente. Prima dell'inizio dei campionamenti sono state effettuate misure preliminari per determinare lo spessore del manto nevoso da prelevare. Prima di ogni misura è stata, inoltre, registrata la temperatura atmosferica e, nel caso in cui questa abbia assunto un valore pari a 0°C , i diversi campionamenti sono stati effettuati rapidamente per scongiurare la fusione delle particelle o un metamorfismo del manto superficiale. Sono state, quindi, osservate e catalogate le forme e le grandezze dei grani del manto.

In seguito a queste osservazioni preliminari, è stata misurata, con un picnometro, la densità della neve. Sono stati prelevati 2 campioni da 100 ml ciascuno di cui il primo è stato utilizzato per effettuare misure di SSA ed il secondo per macrofotografare i cristalli di neve.

Tali operazioni sono state condotte in laboratorio dove i campioni sono stati trasportati in azoto liquido a una temperatura di 77K a cui non avvengono processi di metamorfismo.

Tabella 2.4.1 – *Valore delle variabili fisiche misurate.*

DATA	CAMPIONE NEVE	T _{SUPERF. NEVE} (°C)	SSA (cm g ⁻¹)	Densità (g cm ⁻³)
16/1/2006	N1	-2.9	892 ± 53	0.058
17/1/2006	N2	-1.2	577 ± 35	0.092
18/1/2006	N3	-0.6	323 ± 19	0.0135
19/1/2006	N4	-0.9	323 ± 19	0.0136
20/1/2006	N5	-8.8	417 ± 25	0.2
21/1/2006	N6	-1.0	265 ± 16	0.19
2/2/2006	N7	-8.5	135 ± 8	0.311
3/2/2006	N8	-9.5	45 ± 3	0.23
6/2/2006	N9	-9.5	286 ± 17	0.164

Sono state effettuate una serie di 25 fotografie per ogni campione in camera fredda a -15°C. Ciò ha permesso di studiare con una maggiore precisione le forme dei cristalli di neve, e di poterle correlare con i valori di SSA ottenuti. Alcune di queste fotografie (una per ogni campione) sono mostrate in Figura 2.4.1.

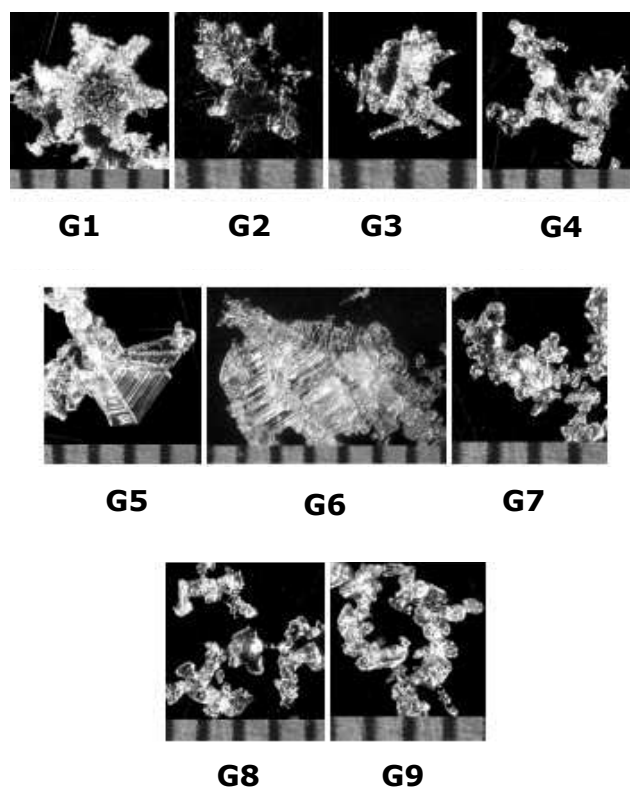


Figura 2.4.1 – Macrofotografia dei cristalli di neve dei campioni raccolti a Col de Port.

2.5 - MECCANISMI DI LAVAGGIO DELL'ARIA DAI POPs

La valutazione degli equilibri di ripartizione in atmosfera permette di quantificare la capacità della pioggia e della neve di raccogliere materiale organico dall'atmosfera a differenti temperature.

L'accumulazione dei POPs è fortemente legata a due processi principali di cui il primo è l'effetto della condensazione a freddo che ha luogo a basse temperature e promuove lo spostamento degli equilibri di ripartizione dei composti chimici nella fase vapore verso le fasi condensate. Ad alte latitudini e altitudini, infatti, le deposizioni atmosferiche sono influenzate dagli equilibri che si instaurano alle basse temperature e, in particolare, dalla transizione di fase dell'acqua a 0°C. Questo processo spiega l'accumulo dei POPs nelle regioni fredde.

Il secondo fenomeno che influenza i meccanismi di accumulazione è la rimozione dei POPs dall'atmosfera ad opera di precipitazioni nevose o piovose (Lei et al., 2004; Herbert et al., 2006).

Nelle zone montane le precipitazioni atmosferiche avvengono sottoforma di neve piuttosto che di pioggia ed il suolo è spesso coperto di ghiaccio e neve stagionale o permanente. Ultimamente è stato posto l'accento anche sull'importanza delle transizioni pioggia/neve che possono amplificare gli effetti dei cambiamenti climatici sul trasporto e la deposizione dei contaminanti organici (Lei et al., 2004).

Risulta evidente che una frazione significativa dei POPs più volatili che si depositano con la neve fresca subiscono un processo di volatilizzazione dal manto; mentre i composti meno volatili si accumulano e rimangono nella neve fino allo scioglimento di questa in primavera, per poi essere trasportati ai terreni, alla vegetazione e ai corpi idrici, dando luogo, così, ad aumenti temporanei delle concentrazioni di questi inquinanti (Herbert et al., 2006; Wania, 1997). Inoltre i composti che tendono a rimanere nella neve possono essere soggetti a trasformazioni fitochimiche (per esempio gli IPA che per azione della luce si trasformano in nitro-IPA) dando luogo a composti più tossici e/o più persistenti.

Quindi, non può essere considerata solo la neve cadente o stagionale come fattore importante per valutare la distribuzione ed il destino degli inquinanti organici ma va considerato il manto nevoso nel suo insieme e tutti i processi chimico-fisici che avvengono sulla sua superficie.

Ovviamente, i vari meccanismi sono influenzati dai parametri ambientali. Durante il periodo di accumulo la neve depositata non effettua scambi di inquinante né con l'aria né con i cristalli di superficie. Invece, durante il periodo di scioglimento, riprendono gli scambi aria-superficie e terreno-superficie che permettono il trasferimento degli inquinanti dalla neve all'acqua di fusione, alle particelle solide e all'atmosfera.

In figura 2.5.1 è riassunto l'insieme dei processi che coinvolgono il manto nevoso e che, sulla base di quanto è stato detto fino ad ora, avvengono principalmente in due fasi successive:

- 1) meccanismi durante la caduta
- 2) meccanismi che coinvolgono i pacchetti di neve depositata.

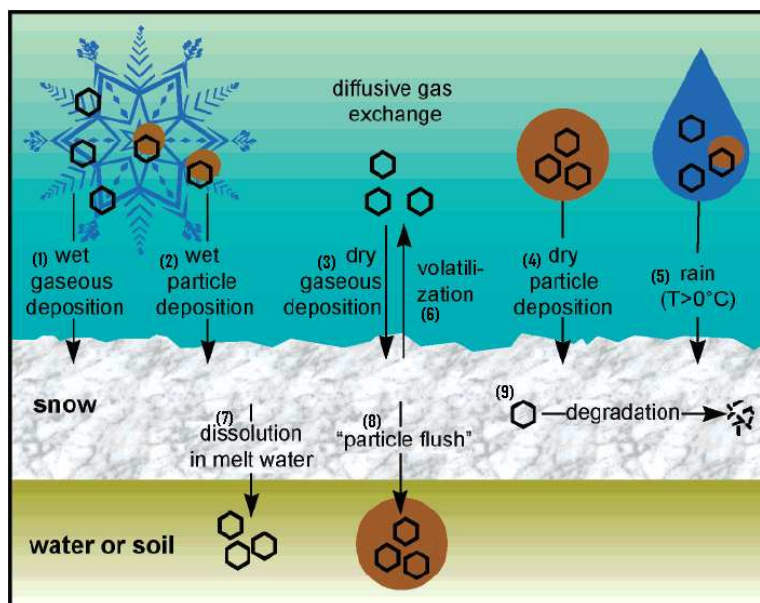


Figura 2.5.1- Riassunto dei processi principali che coinvolgono il meccanismo di reazione neve-inquinante

1-Deposizione fase gassosa umida (con adsorbimento su fiocco di neve);2-Deposizione fase particellare umida (particella contenente inquinante adsorbita sul fiocco di neve) ;3- Deposizione gassosa secca; 4-Deposizione particellare secca; 5-Deposizione tramite pioggia; 6-Volatilizzazione; 7-Dissoluzione in acqua di fusione; 8-Flusso particellare
9-Degradazione (Daly and Wania, 2005)

2.5.1 Interazione neve – inquinante

L'interazione tra inquinanti e fiocchi di neve è data da un meccanismo di adsorbimento. Studi recenti (Franz and Eisenreich, 1998; Wania et al., 1999) hanno dimostrato, infatti, che i PCB e gli IPA più volatili si trasferiscono efficientemente dall'atmosfera alla neve mediante un processo predominante di adsorbimento sui cristalli di neve.

La figura 2.5.2 illustra l'interazione tra SVOC in stato di vapore o legati a particelle solide ed un generico cristallo di neve. A causa del tempo di vita del cristallo, la penetrazione dei composti tramite diffusione è considerata trascurabile e, quindi, l'interazione chimica che avviene è per lo più un fenomeno che si verifica sulla superficie del ghiaccio (Roth et al., 2004).

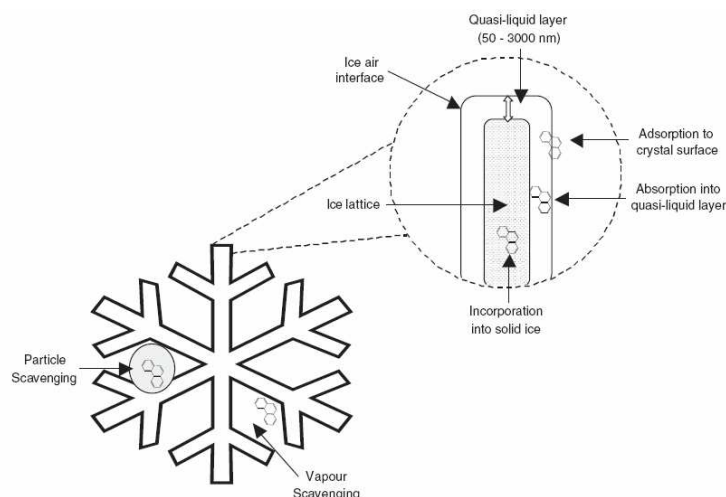


Figura 2.5.2- Rappresentazione del processo di ripartizione di sostanze sulla neve

La Figura 2.4.2 mette in luce l'influenza dello strato quasi- liquido (QLL), che si pensa copra la superficie di ghiaccio. La sua natura e estensione è un argomento ancora poco conosciuto (Knight, 1996), comunque, è nota la sua fondamentale importanza per la ripartizione di sostanze tra aria e ghiaccio. L'interazione di vapori organici a bassa polarità con il ghiaccio è stata studiata da vari gruppi di ricerca (Orem and Adamson, 1969; Goss, 1993; Hoff et al., 1995). Da dati di letteratura emerge che la ripartizione neve/ghiaccio-aria è analoga a quella osservata sui films di acqua, anche se quest'ultima avviene a temperature molto più alte. Hoff et al. (1995) esaminarono la dinamica della ripartizione sulla neve di alcuni composti clorurati volatili e semi-volatili. Attraverso la misura sperimentale del coefficiente di ripartizione interfaccia/aria, K_{ia} , dimostrarono che, all'interfaccia ghiaccio/aria, la partizione degli inquinanti era simile a quella osservata sulla superficie dell'acqua e poteva essere stimata mediante la valutazione della costante di adsorbimento per l'interfaccia acqua/aria considerando una temperatura prossima a quella di fusione del ghiaccio.

E' possibile calcolare un coefficiente di ripartizione interfaccia/aria per la neve ($K_{ia\ snow}$) note la solubilità nell'acqua sottoraffreddata (C_w) e la costante di Henry (H) dalla relazione:

$$\text{Log } K_{ia} = -0,769 \times \text{Log } C_w - 5,97 + \text{Log } RT/H \quad (7)$$

dove R ($8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) la costante universale dei gas, T la temperatura (293 K) e RT/H è il coefficiente di ripartizione acqua-aria (K_{wa}).

I valori di $K_{ia\ snow}$ calcolati possono essere adattati a temperature al di sotto dello zero termico conoscendo il calore di adsorbimento (ΔH_a) per la specie in questione e assumendo che il comportamento dei films acqua e ghiaccio sono simili.

Tra i -30° e gli 0°C si assume che la superficie di ghiaccio si comporti, nei confronti dell'assorbimento di composti organici volatili (per lo più polari), come una superficie di acqua sottoraffreddata (Sokolov e Abbatt, 2002).

Il QLL è descritto come una regione interfacciale presente sulla superficie del cristallo di ghiaccio con proprietà di superficie quasi-liquida o di film disordinato e può esistere a temperature inferiori al congelamento (Nenow, 1984). Come è stato già osservato in precedenza, la conoscenza di QLL è importante in quanto è uno dei parametri che controlla o influenza la ripartizione chimica all' interfase ghiaccio-aria. Questo parametro è influenzato sia dal contenuto salino nella neve (importante per lo snowpack costiero e marino) che dalla temperatura. Conklin e Bales (1993) stimarono lo spessore del QLL mediante calcolo dell'adsorbimento di SO_2 su una superficie di ghiaccio con area nota. Considerando che la superficie fosse uniforme, il QLL rilevato assumeva un valore tra i 3 ed i 30 nm ad una temperatura di -60°C e tra i 500 ed i 3000 nm a -1°C . Lo spessore è, dunque, così sottile da poter approssimare il suo volume all' area di superficie di un cristallo di ghiaccio. (Hoff et al., 1995).

In seguito a tale esperimento Roth et al. (2004) misurarono la $K_{ia\ snow}$ di 57 composti organici con proprietà chimico-fisiche molto eterogenee tra loro mediante cromatografia su fase inversa. È stata utilizzata una fase solida paragonabile, per le sue caratteristiche, a neve a -6°C .

Per provare l'approccio di Hoff et al. (1995), Roth et al. (2004) compararono i coefficienti di assorbimento, K_{ia} , misurati per i composti considerati nel loro studio con i coefficienti di adsorbimento superficie acquosa-aria che sono stati determinati sotto i $-6,8^\circ\text{C}$. È stato dimostrato che l'adsorbimento di composti polari e non polari sulla superficie della neve è fortemente sottostimato approssimando la superficie della neve a film acquoso. Questo suggerisce che il processo di adsorbimento sulla neve è più complicato rispetto al semplice adsorbimento su superficie acquosa sottoraffreddata.

L'approccio adottato da Roth et al. (2004) per descrivere l'adsorbimento di composti organici nella neve sfrutta relazioni poliparametriche lineari di energia libera (pp-LFER). Questo uso delle proprietà molecolari include l'interazione di Van der Waals e le interazioni

elettron donatore / accettore per descrivere la ripartizione nelle superfici ambientali ($K_{\text{surface/air}}$) (Schwarzenbach et al., 2003):

$$\text{Log } K_{\text{surface/air}} = a \log K_{\text{hexadecane/air}} + \underbrace{b \sum \beta}_{\text{Parte relativa alle forze di Van der Waals}} + \underbrace{c \sum \alpha + \text{cost}}_{\text{Parametri legati alle caratteristiche elettron accettore ed elettron donatore delle sostanze}} \quad (8)$$

Roth et al. (2004), usando per il loro esperimento campioni di neve Alpini, calcolarono "i parametri di superficie" tramite analisi multiple di regressione sui dati sperimentali della neve ed usarono l'approccio pp-LFER per descrivere l'adsorbimento di composti organici (accuratamente selezionati; $n = 57$). $K_{\text{ia snow}}$ è ora dato da:

$$\text{Log } K_{\text{ia snow}} = 0,639(\pm 0,037) \text{Log } K_{\text{hexadecane/air}} + 3,38(\pm 0,17) \sum \beta + 3,53(\pm 0,25) \sum \alpha - 6,85 \quad (9)$$

Il valore calcolato di $K_{\text{ia snow}}$ con pp-LFER può essere utilizzato per rilevare le temperature usando l'entalpia di adsorbimento interfaccia/aria (ΔH_a) per i composti in questione. I valori di ΔH_a sono utilizzati solo per film d'acqua ma, in questo caso, si assume che l'interfase per l'acqua liquida sia simile a quella del ghiaccio; per cui $K_{\text{ia snow}}$ è dato da:

$$\text{Log } K_{\text{ia snow}} (T_1) = \text{Log } K_{\text{ia snow}} + \Delta H_{\text{ia}} / 2,303R(1/T_1 - 1/T_{266,2}) \quad (10)$$

dove T_1 è la temperatura della neve rilevata (K), ΔH_{ia} l'entalpia di assorbimento interfase/aria (kJ mol^{-1}), e R la costante universale dei gas ($0,008314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}$). L'approccio pp-LFER, però, non se il processo di adsorbimento avviene sulla superficie solida del cristallo di neve o per intrappolamento nel ghiaccio solido o per l'assorbimento nel QLL. Questo approccio sembra fornire un utile mezzo per calcolare $K_{\text{ia/snow}}$ per un ampia gamma di composti organici.

Nella tabella 2.4.1 sono riportati i valori di $K_{\text{ia snow}}$ e le concentrazioni nella neve del pesticida γ -HCH ottenuti con il metodo di Hoff et al. (1995) e con l'approccio pp-LFER di Roth et al. (2004).

γ -HCH (288K)	
$K_{ia\ snow,Hoff}$ (m)	0,828
$K_{sa,Hoff}$	24900
$C_{s,Hoff}$ (pg m ⁻³)	745000
$K_{ia\ snow,LFER}$ (m)	1,35
$K_{sa,LFER}$	40400
$C_{s,LFER}$ (pg m ⁻³)	1210000

Tabella 2.5.1- Valori di $K_{ia\ snow}$, K_{sa} e C_s calcolati usando la costante di Henry (Hoff et al., 1995) e il metodo pp-LFER (Roth et al., 2004).

Lo scenario prospettato da questo modello permette di assumere che la concentrazione dell'inquinante nell'aria sia 35 pg m⁻³ (un valore tipico osservato nell'alto Artico (Halsall et al., 1998)), e che la neve abbia una SSA generica di 55 m² kg⁻¹ e un densità di 150 kg m⁻³. Il coefficiente di ripartizione neve/aria (K_{sa}) può essere ottenuto con:

$$K_{sa} = K_{ia\ snow} \times SSA \times \rho \quad (11)$$

C_s può essere, dunque, calcolato moltiplicando semplicemente K_{sa} (ottenuto dall' eq. 5) con C_a . Confrontando i valori di C_s calcolati con i due metodi di ripartizione differenti si rileva una notevole differenza. C_s determinato con l'approccio pp-LFER è 1,5 volte più grande di quello determinato con l'approccio Hoff et al. (1995). Questo indica che con il metodo pp-LFER si ha una più alta decrescita dell'assorbimento di γ -HCH nella neve. Per comprendere le possibili applicazioni di ciascun metodo. In Figura 1.5.3 è mostrato un grafico che mette in relazione i valori di C_s ottenuti con i due metodi, con la concentrazione di γ -HCH nella neve (misurati con temperatura e condizioni della neve simili).

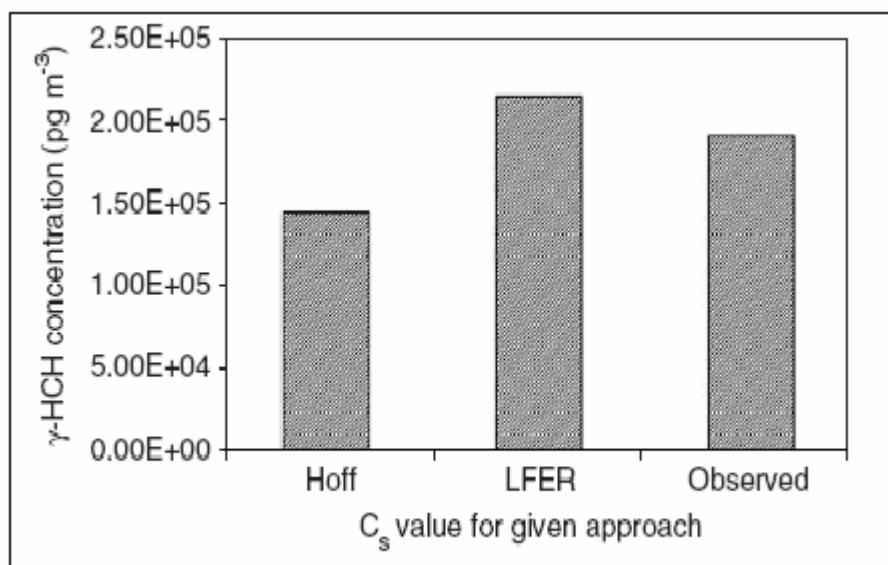


Figura 2.5.3- Concentrazioni di γ -HCH nella neve calcolati con i metodi Hoff et al. (1995) e LFER confrontate con le concentrazioni osservate nella neve fresca s Ny-Alesund, Svalbard (2001).

Nel grafico si osserva che il metodo Hoff et al. (1995) sottostima l'adsorbimento di γ -HCH di circa il 30 % mentre, il metodo pp-LFER lo sovrastima di circa il 20 %. Quanto illustrato sottolinea l'importanza della ripartizione neve-aria di SVOC_s in fase di vapore nel controllo di C_s (Herbert et al., 2006).

In uno studio ulteriormente dettagliato (Lei e Wania, 2004) è stato confrontata la capacità della neve e della pioggia di “pulire” l'atmosfera dai POPs. È stato osservato che, mentre la pioggia tende a rimuovere in maniera più efficace le piccole molecole solubili polari, la neve è generalmente più efficiente per la rimozione della maggior parte dei POPs, grandi molecole semi-volatili con un momento di dipolo basso e una scarsa solubilità in acqua.

La quantità di inquinante adsorbito si presume essere legata in maniera diretta alla superficie specifica (SSA) del fiocco di neve. Alti valore di SSA, infatti, consentano un lavaggio migliore dell'aria dei vari inquinanti.

Da alcuni studi effettuati tramite tecniche di microscopia è stato possibile valutare le SSA dei fiocchi di neve nelle sue diverse fasi (Hoff et al., 1998).

E' stato ricavato sperimentalmente che l'area della neve fresca oscilla tra 0,05 a 0,5 m²/g e con il tempo essa tende a diminuire. Tuttavia non è possibile prevedere la SSA per un'intera nevicata in quanto un tale evento è criticamente connesso alle condizioni metereologiche

che sono parametri altamente variabili ed ostacolano la possibilità di poter dare una predizione sul lavaggio della neve dai POPs.

L'effetto della neve sui POPs non è, però, limitato solo alla fase di precipitazione; il manto nevoso una volta depositato al suolo è, infatti, un mezzo poroso disponibile all'adsorbimento di POPs. Questo evolve nel tempo, in un insieme di processi che rientrano nel metamorfismo della neve (Dominè et al., 2003). Naturalmente grandezze fisiche quali la SSA e la permeabilità cambieranno durante il metamorfismo facendo variare così la capacità della neve di trattenere i POPs. In particolare, la SSA diminuisce quasi sempre con il tempo (Cabanès et al., 2003) e questo provocherà una remissione dei POPs nell'atmosfera. La misura e il modello del rilascio dei POPs adsorbiti dal manto di neve durante il metamorfismo richiedono la conoscenza di altri parametri fisici, come ad esempio il tasso di diminuzione del SSA per tutti gli strati che compongono il manto. Questo tasso è, a sua volta, influenzato da numerosi altri parametri quali: la temperatura, la pendenza del manto, la ventilazione e, quindi, non può essere predetto. Abbiamo già visto in precedenza che esistono equazioni che descrivono la variazione di SSA in funzione della temperatura, che sono però applicabili solo in caso di minimizzazione di tutti gli altri parametri, e che danno risultati errati in caso di cambiamento delle condizioni meteorologiche e climatiche.

Tuttavia, conoscere il tasso di diminuzione del SSA è essenziale per predire il destino finale dei POPs dopo la fusione stagionale del manto. Nel 2004 è stato creato un modello da Daly e Wania che permette di calcolare le frazioni di POPs che si sono liberate nell'atmosfera, disciolte nell'acqua di fusione o che rimangono nel suolo legate a particelle solide. È stato dimostrato che queste dipendono sia dalle proprietà della molecola considerata (come la relativa volatilità e solubilità) che da proprietà del manto nevoso (per esempio l'area totale del manto all'inizio della fusione).

Una previsione esatta del destino dei POPs sarebbe però essenziale per capire il loro impatto ambientale. Per esempio, la fusione della neve provoca un aumento dei POPs negli ambienti acquatici (vedi Figura 2.5.4), con conseguenze avverse per l'attività biologica, in particolare negli organismi neonati che presentano una spiccata vulnerabilità agli agenti inquinanti (Hickie et al., 1995).

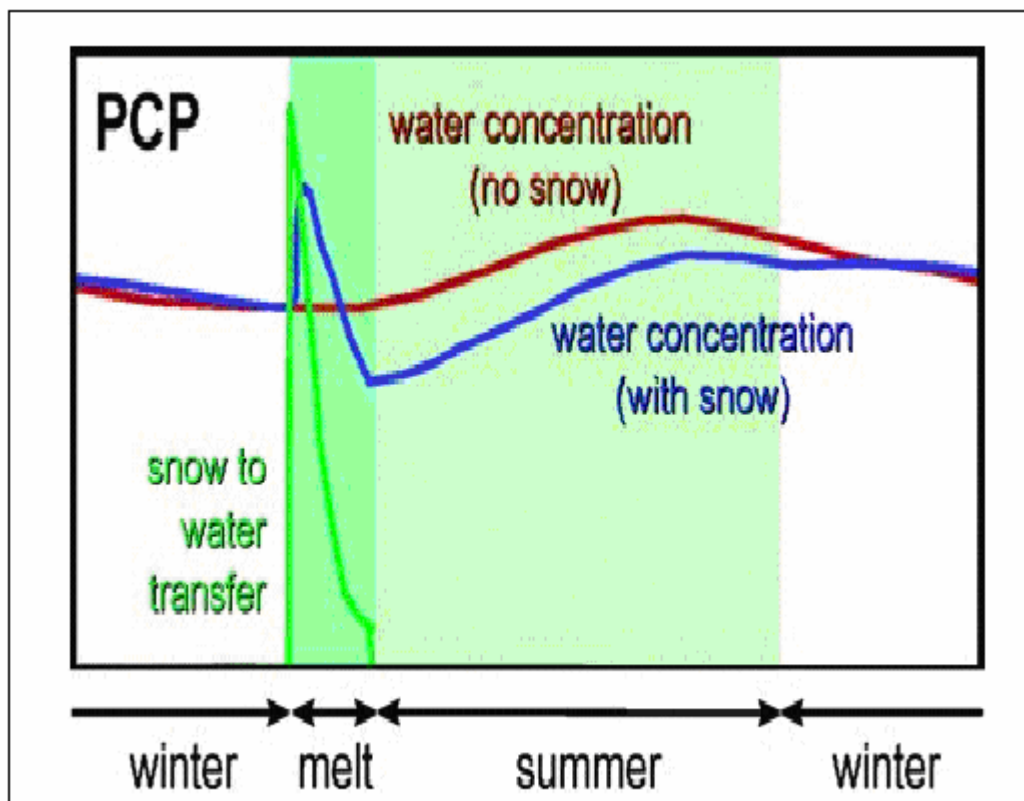


Figura 2.5.4- Modello di comportamento dei POPs durante e dopo la stagione nevosa che mostra la variazione della concentrazione di PCP (pentaclorofenolo) in acqua di ruscello durante la fusione della neve

2.6 STUDIO DELLA DISTRIBUZIONE DEI POPs IN UN'AREA AD ELEVATA LATITUDINE : CAMPAGNA DI CAMPIONAMENTO IN ANTARTIDE (Programma Nazionale Ricerche in Antartide - PNRA).

I campioni di aria sono stati raccolti in unico sito presso la Base Italiana Mario Zucchelli a Baia Terra Nova (vedi figura 2.6.1), Stazione 22b - Campo Faraglione le cui coordinate sono: latitudine $74^{\circ} 42' 56.3''$ S, longitudine $164^{\circ} 06' 52''$ E ed altezza 57 m s.l.m.

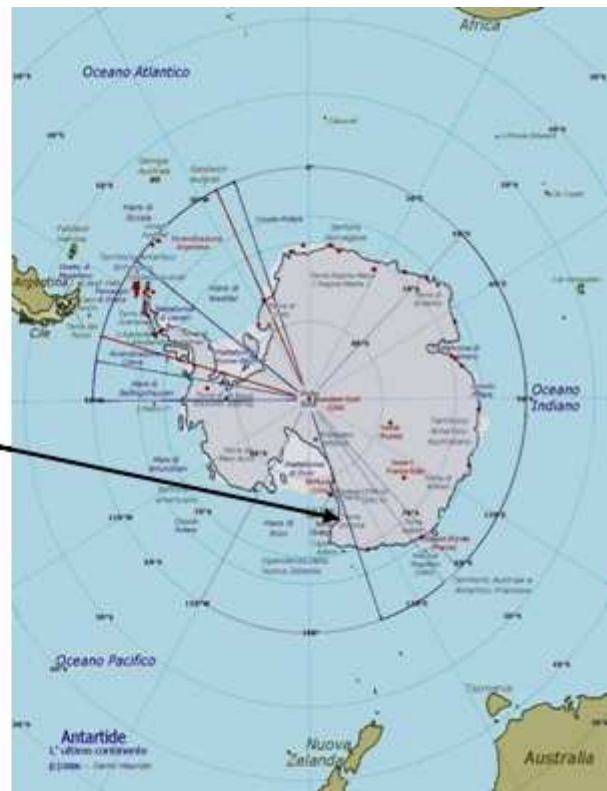


Figura 2.6.1- Particolare della base “Mario Zucchelli”

Tabella 2.6.1 - Dati dei campionamenti di aria riferiti ai PUF

CAMPIONE	GIORNO, ORA INIZIO ORA FINE CAMPIONAMENTO	VOLUME CAMPIONATO	PESO INIZIALE MEMBRANA (g)	NOTE	T _M (°C)
22b_1	04/11/03 - h 15.00 09/11/03 - h 19.30	Tot m ³ 2165	0.6704	Dal 04 al 06 forte nevicata con vento, passaggio ripetuto di elicotteri x motivi logistici.	-10.2
22b_3	09/11/03 - h 19:30 15/11/03 - h 12:00	Tot m ³ 2534	0.6728	Bloccata la filtrazione per 24 ore	-10.2
22b_9	04/12/03 - h 11.45 09/12/03 - h 17.55	Tot m ³ 2443	0.6827	Il campionatore è stato fermo, causa mal tempo	-1.3
22b_10	09/12/03 - h 18.00 14/12/03 - h 17.35	Tot m ³ 2267	0.6802	Spento campionatore 12/12/03 9.30-11.00 per atterraggio elicottero Campo Icaro	-1.9
22b_12	14/12/03 - h 18.30 19/12/03 - h 17.15	Tot m ³ 2372	0.6809	È nevicato il 14-15/12	-4.7
22b_16	03/01/04 - h 16.30 10/01/04 - h 11.10	Tot m ³ 2283	0.6818		-0.4
22b_17	10/01/04 - h 14:10 17/01/04 - h 14:45	Tot m ³ 3180	0.6729	Arrivo e partenza Cap.Klep. 10/01/04 Il campionatore è stato spento il 16/01/04 dalle 11.10 alle 12.20 per passaggio della barca "Malippo"	-2.9
22b_18	17/01/04 - h 19:45 23/01/04 - h 09:40	Tot m ³ 2597	0.6856		-3.1
22b_19	23/01/04 - h 12:30 30/01/04 - h 13:28	Tot m ³ 3186	0.6884	Debole nevicata 24 - 25/01/04	-3.5

Durante la campagna oceanografica 2003-2004 a bordo della Nave Italica sono stati prelevati campioni di acqua di mare in 21 stazione dislocate principalmente lungo un transetto nord sud (vedi figura 2.6.2). Sono stati, inoltre, prelevati campioni di acqua marina presso la base italiana in Antartide "Mario Zucchelli" dal 10/12/2003 al 27/01/2004 (Stazione B11 Gerlache Inlet, latitudine:74° 41' 00.5 S, longitudine: 164° 05' 01.1 E). Durante la stessa campagna sono stati raccolti anche campioni di Krill (*Euphasia Superba*)(vedi figura 2.6.2).

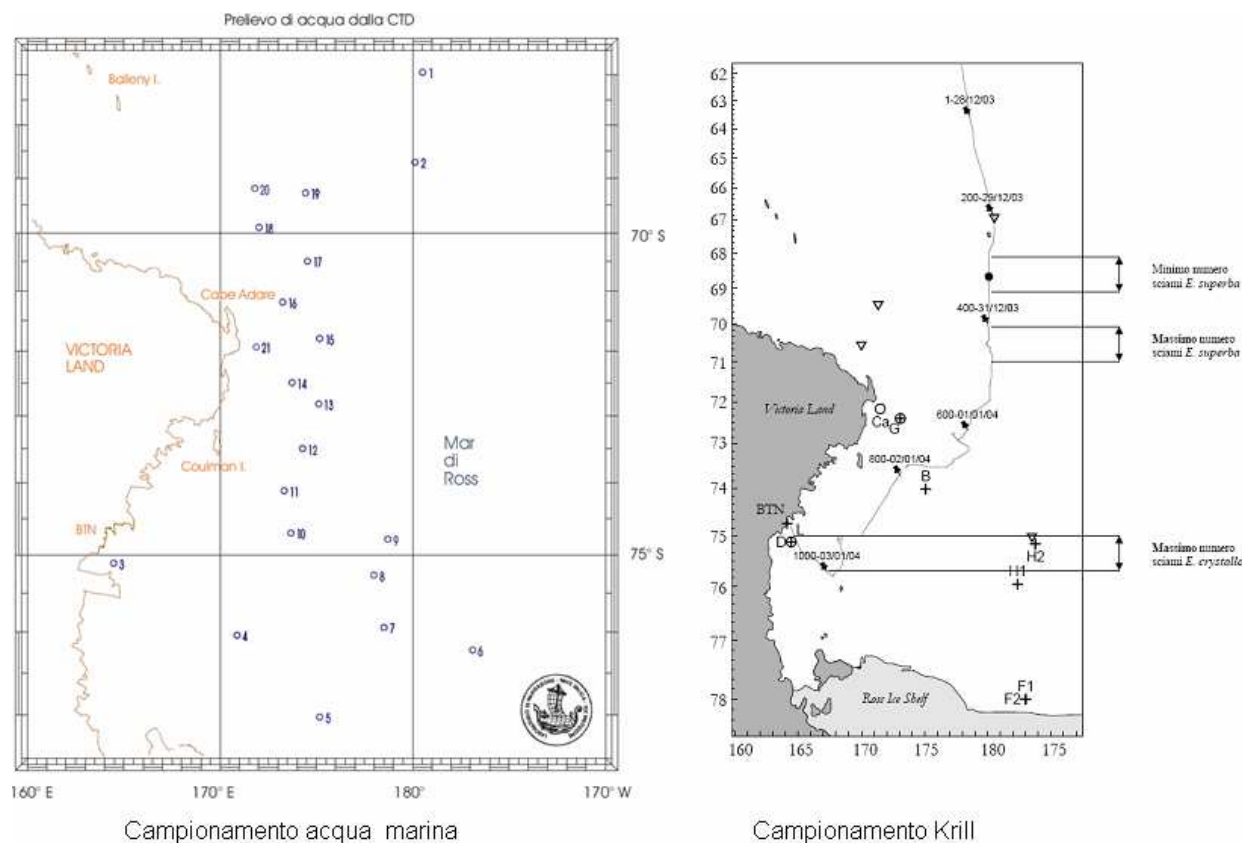


Figura 2.6.2 - Mappa siti di campionamento

L'analisi di campioni di differenti matrici antartiche prelevati contemporaneamente consente di poter non solo valutare i livelli di contaminazione raggiunti ma anche di approfondire le conoscenze sul destino ed il trasporto degli inquinanti determinati. Il campionamento e l'analisi della componente biotica posizionata alla base della catena trofica permette di stimare il fattore di bioconcentrazione e il livello di contaminazione raggiunto per poter fare delle considerazioni tossicologiche; il rapporto tra campioni acquosi e gassosi, inoltre, fa sì che si possa valutare la ripartizione di questi composti e lo studio dei meccanismi di trasporto e deposizione che ne regolano le concentrazioni. L'insieme dei dati raccolti ed il confronto con i dati raccolti da altri gruppi di ricerca permette di dare una visione globale dei meccanismi di trasporto e di individuare le sorgenti di questi inquinanti.

2.7 - CAMPIONAMENTO

2.7.1 – Campionamento di neve (Grenoble)

Per analizzare qualitativamente e quantitativamente il contenuto di POPs presenti nella neve superficiale è stato prelevato un volume di campione fra 40 e 60 L. In funzione delle osservazioni fatte relativamente alla struttura della superficie della neve, è stato notato che uno strato sottile di neve assicura un campione omogeneo. Durante la campagna, quindi, sono stati prelevati campioni di uno spessore variabile tra 0,5 e 2 cm utilizzando palette di acciaio inossidabile, precedentemente trattate con esano ed acqua MilliQ per eliminare la presenza di possibili contaminanti. I campioni sono stati quindi stoccati in bidoni di acciaio inossidabile della capacità di 30 e 25L, dopo essere stati pressati con appositi schiacciatori sempre di acciaio inossidabile (vedi Figura 2.7.1).

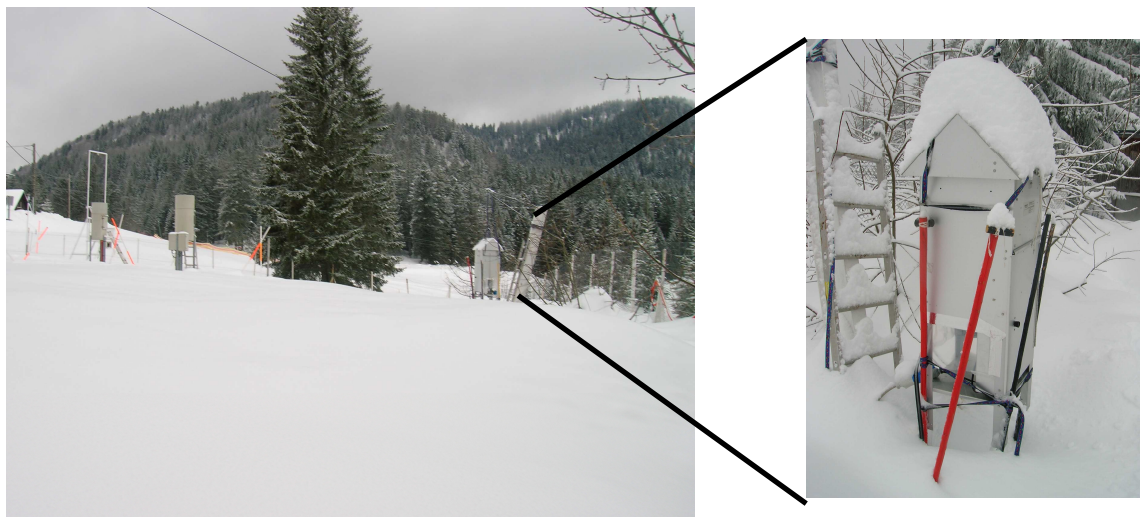


Figura 2.7.1 – *Campionamento di neve a Col de Port.*

Ogni campione è dato dalla omogeneizzazione del contenuto di almeno 4 bidoni da 25 L. Subito dopo il campionamento i bidoni sono stati lasciati a temperatura ambiente per permettere lo scioglimento della neve e quindi le successive operazioni di analisi. Per evitare perdite dei POPs più volatili, dovute all'equilibrio che si instaura tra l'acqua e la fase gassosa all'interno del bidone, questo non è stato aperto fino al completo scioglimento dei campioni.

2.7.2 - Campionamento di aria (Grenoble e Antartide)

I campioni di aria sono stati prelevati con un campionatore TE – 1000BL PUF (PolyUrethane Foam – Tisch) (Vedi Figura 2.7.2).



a)



b)

Figura 2.7.2 – Campionatore TE – 1000BL PUF a) nel sito di Col de Port e b) in Antartide

L'aria passa attraverso un filtro in fibra di vetro (precedentemente trattato in muffola a 450°C per 12 ore e pesato) che permette di valutare i POPs presenti nell'aerosol; e poi attraverso il PUF che consente di rilevare i POPs in fase gassosa. I PUF utilizzati sono stati trattati precedentemente mediante due cicli di lavaggi successivi di 24 ore in soxhlet, rispettivamente con esano ed etere di petrolio.

Il flusso della pompa di aspirazione, modulabile fino a 280 L/min, è stato regolato mediante un kit di calibrazione TE-5040°.

Sia i filtri che i PUF sono stati conservati in appositi contenitori fino al momento dell'analisi ad una temperatura di -20°C .

2.7.3 - Campionamento di acqua marina (Antartide)

Per il campionamento di acqua marina durante la campagna oceanografica sono state utilizzate bottiglie Niskin e sono stati raccolti campioni alla profondità di 20m (figura 2.6.2 a). In ogni stazione sono stati misurati, tramite una sonda CTD (Sea Bird Electronics SBE 911 plus), i profili verticali di temperatura dell'acqua (accuratezza 0.002°C), pressione (accuratezza di 1 dbar o 10^4Pa ca), salinità, torbidità, conduttività (accuratezza 0.0003 S/m) e fluorescenza (tabella 2.6.1)

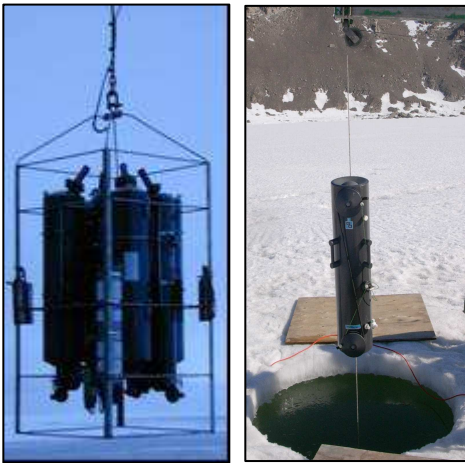
Tabella 2.7.1- *Dati del campionamento di acqua marina dalla campagna oceanografica*

DATA	ORA	N. MISURA	Latitudine	LONGITUDINE	PROF. SUOLO (m)	Volume (l)	TEMP ($^{\circ}\text{C}$).	SALINITA'
29/12/03	0508	CDT 1	66°56'.8 S	179°28'.8 W	3673	160	-1.6	33.8
30/12/03	0336	CDT 2	68°42'.3 S	179°52'.6 W	3462	140	-1.4	33.88
05/01/04	1330	CDT 3	75°06'.3 S	164°28'.8 E	980	154		
06/01/04	1643	CDT 4	76°02'.3 S	170°52'.4 E	598	151	-0,3	34.2
07/01/04	0429	CDT 5	77°10.2 S	175°10'.2 E	370	146	-0.8	34.1
08/01/04	0130	CTD 6	76°13'.3 S	176°53'.0 W	573	161	-1.4	33.9
08/01/04	2246	CTD 7	75°56'.4 S	178°30'.8 E	530	146	-1.0	33.7
09/01/04	2321	CTD 8	75°15'.8 S	177°59'.5 E	399	130	-1.4	33.9
11/01/04	0823	CTD 9	74°46'.9 S	178°43'.1 E	346	176	-1,4	33.9
11/01/04	2123	CTD 10	74°41'.9 S	173°40'.3 E	470	151	-0.7	34.0
12/01/04	1944	CTD 11	74°06'.7 S	173°19'.8 E	471	156	-1.1	33.5
14/01/04	0349	CTD 12	73°29'.9 S	174°17'.0 E	328	151	-1.3	33.6
14/01/04	2358	CDT 13	72°49'.6 S	175°07'.5 E	372	192	-1.1	33.8
16/01/04	0152	CDT 14	72°29'.8 S	173°44'.3 E	458	156	-1.4	33.8
17/01/04	1929	CTD 15	71°47'.6 S	175°10'.3 E	2039	151	-1.6	33.7
18/01/04	2050	CDT16	71°11'.6 S	173°14'.5 E	2040	151	-1.6	33.6
19/01/04	2054	CDT17	70°29'.9 S	174°32'.2 E	2302	146	-1.6	33.5
20/01/04	2155	CDT 18	69°54'.1 S	172°00'.9	2597	146	-0.7	34.0
21/01/04	0852	CTD 19	69°16'.7 S	174°25'.7 E	3329	146	-1.4	33.3
21/01/04	1846	CDT 20	69°11'.6 S	171°47'.7 E	3061	146	-0.7	33.8
22/01/04	0614	CDT 21	71°55'.8 S	171°52'.5 E	568	151	-0.4	34.3

Il prelievo dei campioni nella zona costiera è stato eseguito praticando un foro circolare sul *pack-ice*; i campioni sono stati prelevati ad una profondità di 4m dal foro utilizzando bottiglie *go-flo* (figura 2.6.4). Nei campionamenti dal 10/12/2003 al 04/01/2004 lo spessore del ghiaccio era 3,2 m e dal 19/01/2004 al 27/01/2004 era 2.5 m (figura 2.6.1). Contemporaneamente al prelievo dei campioni sono state registrati anche dati relativi a: temperatura, pressione, fluorescenza e salinità tramite una sonda multiparametrica a monitoraggio continuo (tabella 2.6.2)

Tabella 2.7.2- *Dati del campionamento del sito B11*

DATA DEL CAMPIONAMENTO	PROFONDITÀ	VOLUME
10/12/2003	4 m	100 L
22/12/2003	4 m	100 L
04/01/2004	4 m	150 L
19/01/2004	4 m	130 L
27/01/2004	4 m	92 l



a)

b)

Figura 2.7.3 – a) *Sistema di campionamento con bottiglie Niskin (8 bottiglie da 20 L ciascuna); b) Prelievo dei campioni tramite go-flo.*

2.7.4 – Campionamento di Krill (*Euphasia Superba*)

Con il termine Krill si indicano diverse specie di creature marine invertebrate appartenenti all'ordine *Euphausiacea*. Questi piccoli crostacei sono importanti organismi che compongono lo zooplancton cibo primario di balene, mante, pesce azzurro, uccelli acquatici (Figura 2.7.4).

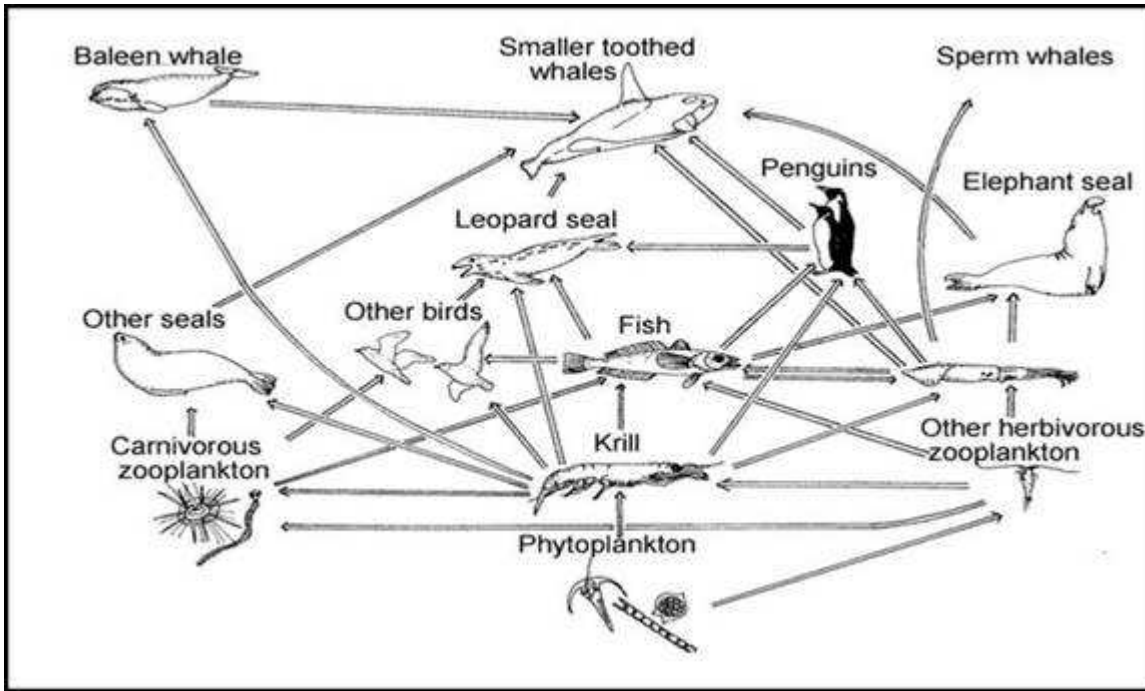


Figura 2.7.4- *Catena trofica antartica*

Esistono 85 specie diverse di krill ma il più diffuso in Antartide appartiene alla specie *Euphasia Superba*. Ogni crostaceo di questa specie è lungo dai 4 ai 6 cm, pesa circa un grammo ed è caratterizzato da una corazza rosa trasparente, con macchie rosse attraverso cui si può vedere l'apparato digerente, che è verde per la presenza delle alghe di cui si nutre. Il ciclo biologico di questi organismi è strettamente legato alle correnti marine e alla banchisa. Le uova vengono deposte a una profondità di circa 100 m e affondano fino a 2000 m dove vengono trasportate dalle acque di fondo verso sud. In primavera si schiudono ed in estate le larve risalgono fino alla superficie a diverse latitudini. In generale questi organismi vivono in sciame differenziati per dimensioni ed età, hanno una distribuzione circumpolare, ma irregolare o a chiazze e si ritrovano principalmente vicino alla banchisa. Nel periodo diurno gli sciame stanno vicino alla superficie, i 20 ed i 50 m di profondità, mentre durante il periodo invernale notturno scendono fino a 200 m di

profondità. Nella zona della banchisa *Euphasia Superba* è la specie centrale della catena trofica canalizzando la sostanza organica del fitoplancton ai grandi predatori. I calamari e altre specie cefalopodi sono, infatti, fra i più importanti consumatori di krill. Essi, a loro volta, sono predati da balene, albatros, pinguini e foche (figura 2.7.4)

I risultati delle ricerche italiane hanno portato, in questi anni, un notevole contributo scientifico sia per l'identificazione e la quantificazione delle risorse di krill nel Mare di Ross (informazioni utili per la Commissione per la conservazione delle risorse marine viventi in Antartide -CCAMLR), sia per una migliore comprensione dei processi biogeochimici all'interno del ghiaccio marino di Baia Terra Nova. Tuttavia l'impresa di osservare il krill non è facile, dato che i sub non possono stare immersi a lungo nelle gelide acque antartiche e spingersi al di sotto dei ghiacci che galleggiano sull'acqua. Le navi rompighiaccio riescono a incidere il ghiaccio in profondità, ma, allo stesso tempo, rovinano l'ambiente naturale in cui si sviluppa il krill. La soluzione per poterlo raggiungere e studiare anche sotto il ghiaccio è stata trovata dal British Antarctic Survey, che ha utilizzato un robot sottomarino lungo sette metri e capace di stare immerso anche per 40 ore consecutive (*Autosub*). Da questi studi è emerso che, anche se il krill è molto diffuso nel mare aperto (tanto che qualche volta fa sembrare l'acqua del mare colorata di rosa) la vera riserva di questa preziosa fonte di cibo è sotto il ghiaccio dell'oceano. La si trova fino a una distanza di 13 chilometri dai margini dei blocchi di ghiaccio, dove essa è addirittura cinque volte più abbondante che in mare.

La ricerca degli sciame di krill è stata effettuata tramite misure acustiche utilizzando il sistema SIMRAD EK-500 a tre frequenze, con i trasduttori a 38 e 120 kHz (*split-beam* - modelli ES 38-B e ES 120-7,rispettivamente) e a 200 kHz (*single-beam* - modello 200-28). I tre trasduttori hanno lo stesso raggio conico (larghezza del raggio a -3dB: 7°), che permette di campionare lo stesso volume, ma a diversa frequenza.

Dopo l'individuazione, gli sciame sono stati campionati mediante una rete HPRI-1000 *Krill Midwater Sampling Trawl*, progettata dall'Ist. Centrale per la Ricerca Applicata al Mare-CNR Sezione di Ancona ed appositamente realizzata per questo Progetto. La rete consta di un corpo a tronco di piramide che termina con un sacco di raccolta con maglie di 1 mm rivestito esternamente da una rete di nylon per protezione; l'apertura della bocca d'entrata è di circa 12 m² ed il volume filtrato è di circa 16 m³/s. L'attività di pesca è stata condotta con velocità di traino comprese tra 2.5 e 3.3 nodi e tempi di cala compresi tra 27 e 70 minuti.

I componenti degli sciame, una volta campionati, sono stati catalogati e contati; di ogni sciame è possibile sapere la profondità a cui è stato pescato, la precisa latitudine e longitudine.



Figura 2.7.5- *Pescata di Krill e classificazione*

Le catture sono risultate costituite principalmente da eufausiacei, a seguire, da stadi larvali e giovanili di pesci e da copepodi, anfipodi. Tra gli eufausiacei le catture più elevate hanno riguardato la specie *E.superba* (circa 347 kg ovvero 554000 individui) seguita dalla *Euphasia crystallorophias* (23 kg ovvero 219000 individui).

La cattura di *Euphausia superba*, sia in termini di distribuzione spazio-temporale che in termini di catture totali, è risultata diversa rispetto alle precedenti campagne (1994-95, 1997-98 e 1999-00). Le catture hanno confermato, come osservato durante la spedizione 1999-2000, la diversa distribuzione geografica delle due specie di *Euphausia Superba* ed *Euphasia Crystallorophias*.

I campioni analizzati nel seguente studio sono stati catturati nel mare di Ross durante la XIX spedizione italiana in Antartide; i dati relativi al campionamento sono riportati in tabella 2.7.3.

Tabella 2.7.3- *Dati del campionamento di Krill*

Stazione	Data	Ora	Latitudine iniziale	Longitudine iniziale	Profondità fondale (m)	Peso totale (g)
HPRI_01	30/12/2003	15.01	68°40 .54' S	179°54 .68' W	3453	24385
HPRI_02	06/01/2004	17.13	75°06 .31' S	168°04 .93' E	356	3360
HPRI_03	07/01/2004	4.40	76°04 .53' S	170°54 .20' E	554	1880
HPRI_04	07/01/2004	16.08	77°02 .52' S	175°02 .80' E	376	7,0
HPRI_05	08/01/2004	0.55	76°41 .27' S	179°09 .02' E	193	5,0
HPRI_06	08/01/2004	13.12	76°15 .29' S	176°44 .01' W	566	2,0
HPRI_07	09/01/2004	3.10	75°59 .31' S	178°38 .30' E	538	4800
HPRI_08	09/01/2004	23.22	75°38 .76' S	172°41 .84' E	535	5348
HPRI_09	10/01/2004	11.05	75°18 .45' S	177°54 .85' E	470	23,0
HPRI_10	10/01/2004	23.04	75°04 .74' S	177°32 .17' W	451	925
HPRI_11	11/01/2004	19.50	74°46 .04' S	178°32 .92' E	342	153
HPRI_12	12/01/2004	8.59	74°38 .80' S	173°41 .17' E	494	2,3
HPRI_13	12/01/2004	3.18	74°26 .12' S	169°47 .71' E	615	6471
HPRI_14	13/01/2004	7.12	74°05 .36' S	173°27 .29' E	469	5,0
HPRI_15	14/01/2004	6.03	73°46 .03' S	178°03 .75' E	318	1191
HPRI_16	14/01/2004	15.30	73°31 .49' S	174°30 .57' E	361	14,0
HPRI_17	15/01/2004	1.35	73°09 .11' S	170°33 .83' E	500	1252
HPRI_18	15/01/2004	11.31	72°50 .36' S	174°53 .37' E	327	38,1
HPRI_19	16/01/2004	5.50	72°37 .50' S	175°16 .38' E	447	219
HPRI_20	16/01/2004	13.43	72°29 .11' S	173°36 .63' E	480	0,983
HPRI_21	18/01/2004	7.16	71°45 .33' S	175°06 .47' E	2077	3,7
HPRI_22	18/01/2004	17.08	71°30 .50' S	178°15 .83' E	2302	1459
HPRI_23	19/01/2004	8.27	71°14 .46' S	173°13 .83' E	2052	1422
HPRI_24	19/01/2004	18.16	71°03 .17' S	170°27 .29' E	855	0,972
HPRI_25	20/01/2004	8.27	70°33 .75' S	174°31 .67' E	2500	2578
HPRI_26	20/01/2004	17.25	70°09 .44' S	172°07 .83' E	1389	34756
HPRI_27	21/01/2004	1.09	70°01 .95' S	169°46 .38' E	2665	26300
HPRI_28	21/01/2004	9.27	69°54 .94' S	171°50 .28' E	1154	60300
HPRI_29	21/01/2004	20.29	69°19 .73' S	174°29 .23' E	3346	4525
HPRI_30	22/01/2004	6.22	69°11 .60' S	171°55 .81' E	3120	79800
HPRI_31	22/01/2004	14.42	69°04 .41' S	169°53 .24' E	2598	161650
HPRI_32	23/01/2004	17.38	71°51 .38' S	171°47 .03' E	538	0,774
HPRI_33	27/01/2004	15.10	75°13 .43' S	167°28 .81' E	-	-

2.8 – FILTRAZIONE CAMPIONI ACQUA DI MARE E CAMPIONI DI NEVE

I campioni di acqua sono stati filtrati *in situ* mediante l'apparato riportato in figura 2.8.1.

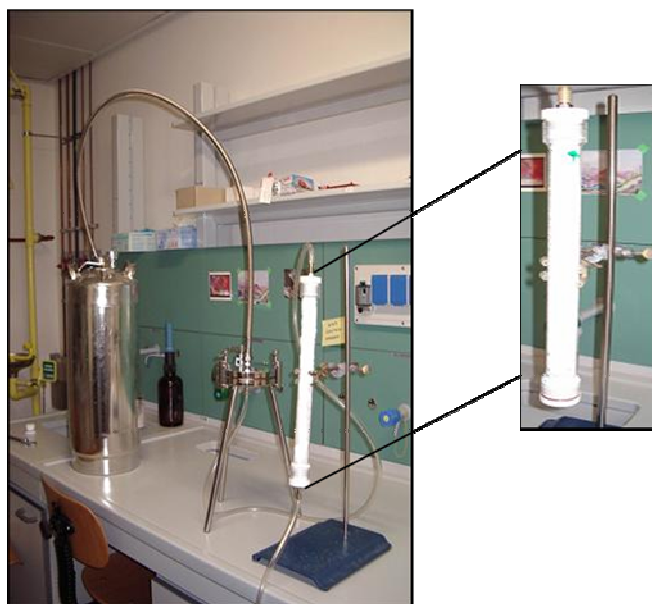


Figura 2.8.1- *Apparato di filtrazione e particolare della colonna XAD*

L'apparato di filtrazione è costituito principalmente da un contenitore in acciaio dove viene messa la neve campionata sciolta, due dischi in acciaio tra i quali viene posizionato un filtro in quarzo e una colonna in vetro (35cmx25mm), posizionata verticalmente, impaccata con una resina di Amberlite XAD-2. La XAD-2 è una resina polistirenica, reticolata con divinilbenzene con particelle da 20 a 60 mesh, non polare e con porosità del 42%. Tale resina, prima dell'utilizzo, è stata purificata in soxhlet con 7 cicli di lavaggio di 24 ore ciascuno con solventi pestanal a diversa polarità secondo la seguente sequenza: metanolo, acetone, n-esano, cloruro di metilene, n-esano, acetone metanolo.

Il campione di neve sciolta passa dall'interno del contenitore dove era stato posizionato ai due dischi grazie ad un flusso di azoto ultrapuro proveniente da una bombola esterna, questo crea pressione all'interno del dispositivo e il campione, in tali condizioni, è forzato ad attraversare un tubo in acciaio che collega il contenitore all'unità di filtrazione. L'unità di filtrazione è costituita da un disco contenente un filtro in fibra di quarzo dove viene raccolto il particolato; l'acqua filtrata passa successivamente attraverso la colonna, che ha il compito di trattenere i composti organici lasciando passare l'acqua.

La filtrazione è stata eseguita a una pressione costante di 200 ml/min, questa pressione consente di ottenere una velocità di filtrazione tale da permettere il completo adsorbimento

dei POPs sulla resina. La resina XAD-2 dopo il campionamento è stata trasferita in un apposito contenitore in vetro, per evitare eventuali contaminazioni, conservata a +4 °C fino al momento dell'analisi.

2.9 – ESTRAZIONE CAMPIONI

2.9.1 - Estrazione e concentrazione dei campioni di acqua di mare e neve

I campioni filtrati sono stati estratti in soxhlet mediante due estrazioni successive di 24 ore ciascuna con i seguenti solventi:

- 1) Acetone**
- 2) Esano**

Allo scopo di quantificare il recupero della procedura ogni campione prima dell'estrazione è stato addizionato una miscela composta da Esaclorobenzene, Octaclorobifenile, Fluorantene-d10 e Benzo(a)pirene-d12 (questi ultimi 2 aggiunti solo nei campioni prelevati nei siti montani). L'estratto in acetone è stato contro-estratto per tre volte in imbuto separatore con 100ml di esano e 100ml di acqua con grado di purezza HPLC già pre-estratta con esano.

Gli estratti sono stati riuniti e concentrati sotto vuoto con rotavapor fino ad un volume finale di 5ml e ad 1ml sotto leggero flusso di azoto in bagno di ghiaccio (Vedi Figura 2.9.1).

2.9.2 Estrazione purificazione e concentrazione dei campioni di PUF

I campioni raccolti su spugne di poliuretano sono stati estratti in soxhlet mediante due estrazioni successive di 24 ore ciascuna con i seguenti solventi:

- 1) Acetone**
- 2) Etere di petrolio**

Allo scopo di quantificare il recupero della procedura ogni campione prima dell'estrazione è stato addizionato una miscela composta da Esaclorobenzene, Octaclorobifenile, Fluorantene-d10 e Benzo(a)pirene-d12 (questi ultimi 2 aggiunti solo nei campioni prelevati nei siti montani).

Gli estratti sono stati rotavaporati separatamente fino ad un volume di 5ml e quindi riuniti. E' stato, dunque, aggiunto esano per sostituirlo completamente ad acetone ed etere di petrolio. L'estratto in esano è stato concentrato fino a circa 5ml, con rotavapor, e ad 1ml sotto leggero flusso di azoto ed in bagno di ghiaccio (Vedi Figura 2.9.1).

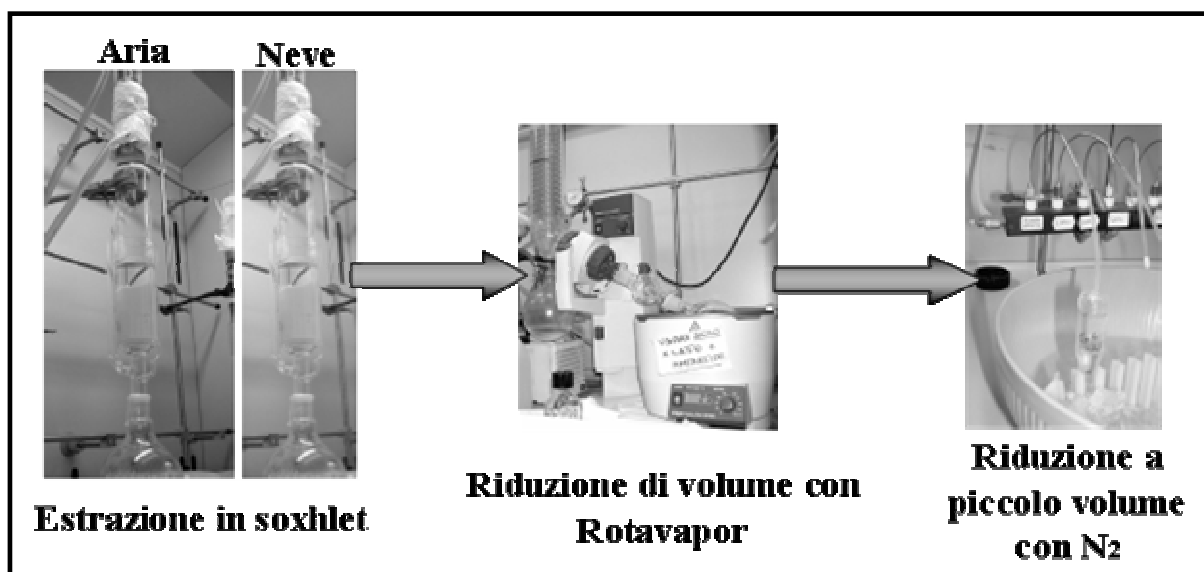


Figura 2.9.1 – Estrazione e riduzione a piccolo volume dei campioni (aria, acqua e neve) analizzati.

2.9.3 Estrazione e concentrazione dei campioni di PTS

I campioni, a cui è stata aggiunta una miscela standard formata da esaclorobenzene e ottaclorobifenile al fine di calcolare il recupero, sono stati estratti in soxhlet con acetone e esano in due cicli successivi di 24 ore. Successivamente, l'estratto in acetone è stato nuovamente estratto con una miscela di 100 ml di acqua (precedentemente estratta con n-esano per aumentarne la purezza) e 100 ml di n-esano in un imbuto separatore per tre volte (back-extraction). Gli estratti in esano ottenuti sono stati, dunque, riuniti e rotavaporati fino ad un volume di 5 ml e ridotti a piccolo volume (1ml) sottoleggero flusso d'azoto.

2.9.4- Frazionamento degli estratti

Gli estratti, concentrati sotto flusso di azoto fino ad 1ml, sono stati frazionati su una colonna in vetro Pyrex lunga 30 cm impaccata con 8 g di gel di silice 100-200HR (Supelco). La silice utilizzata è stata precedentemente purificata mediante lavaggio in soxhlet con cloruro di metilene per 48 ore e conservata, fino al momento dell'utilizzo, in stufa a 150°C. I composti organici sono stati frazionati ed eluiti dalla colonna prima con 25 ml di n-esano ed in seguito con 50 ml di una miscela di esano/cloruro di metilene 4/1 v/v e raccolti nel medesimo pallone (Vedi Figura 2.10.1).



Figura 2.9.2 – *Frazionamento dei campioni su colonna di silice*

L'eluato è stato evaporato con rotavapor fino ad un volume di 5 ml e sotto leggera pressione di azoto e bagno di ghiaccio fino a 100 μ l dopo aver addizionato l'estratto di uno standard interno .

I campioni sono, dunque, stati sottoposti ad analisi gascromatografica per qualificare e quantificare gli inquinanti presenti.

2.9.5 Estrazione, purificazione e concentrazione campioni di Krill (Kannan et al., 1998)

Dopo aver pesato 5 g di campione, il krill è stato trasferito in una capsula di porcellana, tagliato grossolanamente con un bisturi e, successivamente, macerato finemente con un pestello, contemporaneamente è stato aggiunto solfato di sodio anidro per favorire la disidratazione.

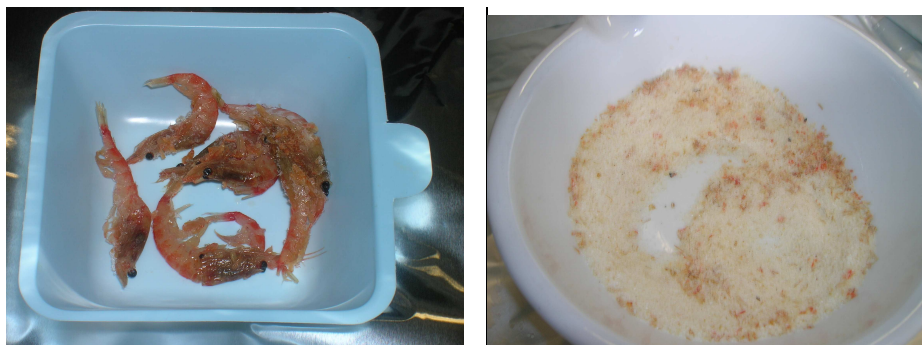


Figura 2.9.3 - *Campione di Krill pesato e tritato*

I campioni sono stati trasferiti in soxhlet per l'estrazione, la colonna soxhlet è stata impaccata con un alto strato di lana di vetro, lavata con esano, e sopra è stato depositato il campione.

L'estrazione viene effettuata con una miscela composta da 300 ml di diclorometano e 100 ml di esano per 16 ore.



Figura 2.9.4 - *Estrazione in soxhlet*

L'estratto è stato portato a un volume di 11 ml tramite evaporazione del solvente con rotavapor, il campione è stato, dunque, purificato tramite una colonna di gel di silice.

La colonna è stata impaccata con vari strati: alla base è stata posta la lana di vetro (se la colonna non ha un setto), sopra la lana di vetro sono stati aggiunti 2 g di gel di silice (100-200 mesh, non attivata), 2 g di gel di silice acidificato (40% H_2SO_4 , 60% gel di silice), altri

2 g di gel di silice e sopra uno strato di solfato di sodio per eliminare eventuali residui d'acqua.

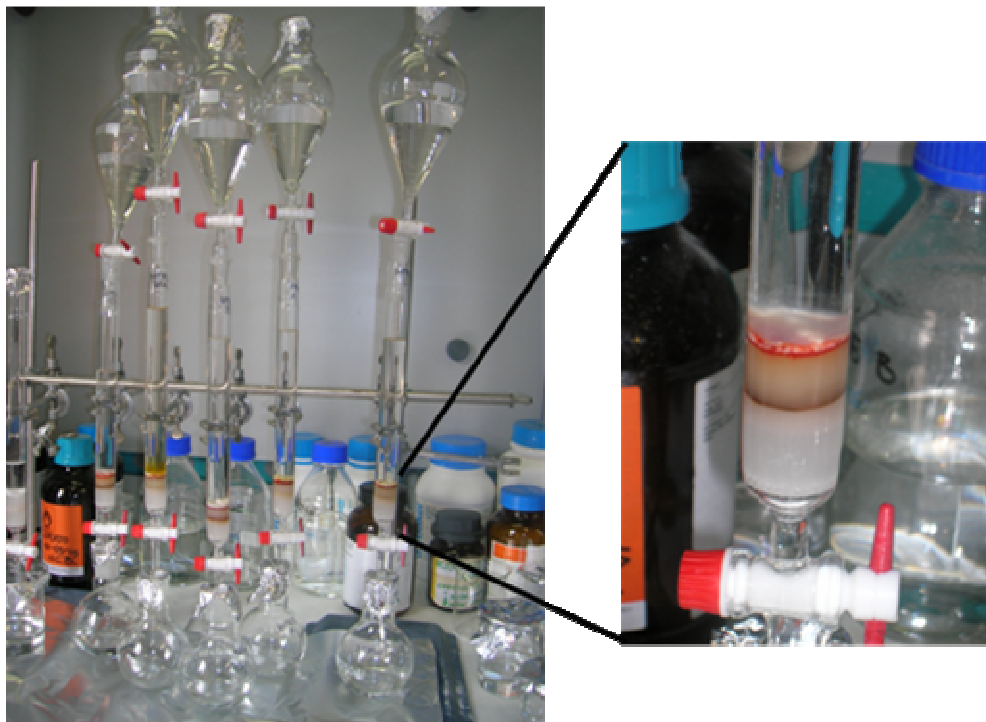


Figura 2.9.4 - *Colonne di silice durante il frazionamento*

L'estratto è stato addizionato con uno standard interno composto da PCB30 e PCB19 per valutare i recuperi.

Sono state effettuate due eluizioni, la prima frazione ottenuta eluendo con 100 ml esano, è stata scartata perché utilizzata solo per il lavaggio colonna, la seconda effettuata con 10 ml di campione è stata raccolta in un pallone.

Il campione è stato concentrato fino a 1 ml sotto flusso di azoto e poi è stato trasferito in un vials prima dell'analisi strumentale in GC-MS.

2.10 - DETERMINAZIONE DEI COMPOSTI PRESENTI NEI CAMPIONI ANALIZZATI

La presenza dei composti presenti nei campioni analizzati e la loro successiva quantificazione è stata effettuata utilizzando due tecniche cromatografiche ad alta risoluzione ed in grado di poter determinare composti presenti anche a livello di tracce: Gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS) ed Cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC).

■ GC-MS

L'identificazione e la determinazione quantitativa degli estratti è stata effettuata tramite un gascromatografo 6890 Hewlett Packard accoppiato ad uno spettrometro di massa 5973 SD con detector a ionizzazione chimica negativa.

Per la valutazione dei composti organici clorurati le condizioni operative applicate sono state:

Iniettore:

- Metodo d'iniezione: Splitless
- Temperatura d'iniezione: 250°C
- Flusso di purge: 19.9ml/min
- Tempo di purge: 1.5 min

Colonna:

- Colonna capillare DB-35 lunga 30m con diametro interno di 0.25mm e spessore del film liquido di 0.25 μ m
- Temperatura d'iniezione: 50°C per 1 minuto
- Rate 1: 20°C/min da 50 a 130°C
- Rate 2: 3°C/min da 130 a 241°C
- Rate 3: 20°C/min da 241 a 250°C
- Gas di trasporto He al flusso di 1ml/min
- Volume d'iniezione: 1 μ l

Per l'analisi dei PBDE sono state utilizzate due diverse colonne gascromatografiche: una specifica per i PBDE a basso grado di bromurazione (colonna capillare DB-35 lunga 30m

con diametro interno di 0.25 mm e spessore del film liquido di 0.25 μm) ed una per i PBDE ad alto grado di bromurazione.

Per la determinazione dei PBDE le condizioni operative applicate sono state le seguenti:

- Metodo di iniezione: Split- Splitless
- Temperatura di iniezione: 300°C
- Volume di iniezione: 1 μl
- Transfer line temperature: 280°C
- Sorgente di ioni: 230°C
- Quadrupolo: 106°C
- Risoluzione: Bassa risoluzione, 1 unità di massa
- Gradiente di flusso: 1,3 ml/min costante
- Gas di trasporto: He
- Flusso di purge: 19.9 ml/min
- Tempo di purge: 1.50 min
- Colonna capillare DB-35 lunga 30m con diametro interno di 0.25mm e spessore del film liquido di 0.25 μm

La programmata di temperatura adottata è stata la seguente:

- Temperatura iniziale: 60°C per 2 minuti
- Temperatura intermedia: 300°C
- Gradiente di Temperatura: 50°C/min
- Temperatura finale: 330°C
- Gradiente di Temperatura: 30°C/min
- Isoterma finale: 330°C
- Temperatura finale mantenuta per 8 minuti

Per la determinazione del BDE 209 è stata, invece, utilizzata una colonna specifica per questo composto (DB-5MS, lunghezza 15m, 0.25mm, thickness 0.25 μm) in quanto per le sue caratteristiche, tende a evaporare troppo velocemente non potendo, dunque, essere determinato sulla stessa colonna cromatografia utilizzata per gli altri BDEs.

Le condizioni operative applicate sono state le seguenti:

- Metodo di iniezione: Split- Splitless
- Temperatura di iniezione: 250°C

- Volume di iniezione: 1 μ l
- Transfer line temperature: 280°C
- Sorgente di ioni: 230°C
- Quadrupolo: 106°C
- Risoluzione: Bassa risoluzione, 1 unità di massa
- Gradiente di flusso: 1,2 ml/min costante
- Gas di trasporto: He
- Flusso di purge: 19.9 ml/min
- Tempo di purge: 1.50 min

La programmata di temperatura adottata è stata la seguente:

- Temperatura iniziale: 90°C per 1 minuto
- Gradiente di Temperatura: 30°C/min
- Temperatura intermedia: 220°C
- Gradiente di Temperatura: 10°C/min
- Temperatura finale: 300°C per 8 minuti

Gli Idrocarburi policiclici aromatici sono stati determinati con il medesimo strumento ma utilizzando un detector a impatto elettronico. Il gascromatografo è munito di una colonna capillare modello Agilent 122-3832 DB-35ms, lunga 30 m, con un diametro interno di 0.25 mm e spessore di film liquido di 0.25 μ m; ed opera con un iniettore split-splitless. Il gas carrier è He al flusso di 1 ml/min. Il volume di campione introdotto in colonna è 1 μ l, prelevato attraverso una microsiringa tarata o autocampionatore.

Le condizioni operative adottate sono state le seguenti:

Iniettore:

- Modo d'iniezione: Splitless
- Temperatura iniziale: 300 °C
- Flusso di purge: 30 mL/min
- SIM
- Ion mass: vedi tab 4.3.2
- Quadrupolo T: 150°C
- Sorgente T: 230°C

Colonna:

- Temperatura iniziale: 50 °C per 1 minuto
- Gradiente di temperatura:
- incremento di 25 °C min⁻¹ da 50 °C a 130 °C;
- incremento di 8 °C min⁻¹ da 130 °C a 260 °C;
- incremento di 5 °C min⁻¹ da 260 °C a 300°C.

■ HPLC

Per la determinazione del fenantrene è stato utilizzato un cromatografo liquido ad alte prestazioni (HPLC) composto da:

- Pompe SHIMADZU LC-10VP che lavorano in coppia utilizzando un gradiente di eluizione.
- Autoiniettore SHIMADZU SIL-10AD con portacampioni da 70 vials.
- Spettrofotometro UV - visibile a striscia di fotodiodi SHIMADZU SPD-M10A VP.
- System controller SHIMADZU SCL-10A VP gestito da PC tramite il software SHIMADZU CLASS VP.

L'analisi del Fenantrene è stata eseguita tramite una colonna SUPELCO Supelcosil™ LC-PAH specifica per questa classe di composti e la cui fase legata ha le seguenti caratteristiche:

- Lunghezza: 25m
- Diametro interno: 4.6mm
- Particelle fase solida: silice
- Diametro particelle: 5μm
- Dimensione media dei pori: 120Å
- Fase legata: ottadecilsilano ad alto carico

La colonna è stata collegata da una pre-colonna appropriata per minimizzare la possibilità di contaminazione da eventuale sporcizia presente nei campioni.

Le condizioni di eluizione utilizzate sono state le seguenti:

- Temperatura ambiente
- Flusso totale: 1.5ml
- Fase mobile: CH₃CN/H₂O
- % CH₃CN iniziale: 40%
- Isocratica per 5minuti

- Gradiente lineare per 25 minuti fino al 100% di CH₃CN
- Isocratica al 40% CH₃CN per 5 minuti
- Isocratica di condizionamento: 40% di CH₃CN
- Volume introdotto 20μL.

Il programma di eluizione adottato permette di ottenere picchi ben risolti, così da poterli riconoscere e quantificare. Per l'identificazione del fenantrene sono state sfruttate le potenzialità del detector a striscia di fotodiodi che registra un cromatogramma a 254 nm, lunghezza d'onda a cui sono ricercati comunemente i composti organici; grazie a questo rivelatore è possibile, infatti, registrare, istante per istante, lo spettro in uscita dalla colonna e riconoscere con maggiore selettività gli IPA. Selezionando le λ di massimo assorbimento (Fenantrene: 250nm) è possibile avere, oltre ad un miglior riconoscimento, anche un aumento di sensibilità dello strumento ed un conseguente abbassamento del limite di rivelabilità di ogni composto.

CAPITOLO 3

DISTRIBUZIONE DEI POPs IN BASE ALL'ALTITUDINE

3. DISTRIBUZIONE DEI POPs IN BASE ALL'ALTITUDINE

3.1 – ADSORBIMENTO DEI POPs SU NEVE NATURALE (Dominè et al.,2007)

E' stato effettuato un esperimento di laboratorio per testare l'adsorbimento dei POPs su neve naturale tenendo sotto controllo parametri chimico-fisici come la superficie specifica della neve (SSA), la temperatura e la pressione parziale. Per raggiungere tale obiettivo è stato scelto il fenantrene ($C_{14}H_{10}$) a causa delle sue caratteristiche di alta volatilità (pressione di vapore saturo di $1,6 \times 10^{-2}$ Pa a $25^\circ C$ contro $2,1 \times 10^{-6}$ Pa del p-p'-DDT, molecola tra le meno volatili) e bassa tossicità. La neve utilizzata per la simulazione è stata prelevata nel sito montano di Chamrousse (1750m), in prossimità del sito di Bachat-Boulout (Grenoble), dopo una settimana di intense precipitazioni nevose che hanno garantito un effetto "scavenging" (ripulitura) dell'atmosfera e quindi un manto superficiale povero di contaminanti (i.e. composti organici); le temperature, durante il campionamento, variavano tra -2.6 e $-3.8^\circ C$.

I campioni di neve sono stati lasciati a $-20^\circ C$ per un tempo variabile (4, 77, 125 e 317 ore) al fine di ottenere diversi processi di trasformazione dei cristalli (metamorfismi) e quindi diversi valori di SSA. I valori di SSA ottenuti variavano tra 169 e $552 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ (vedi Tabella 3.1.3). Oltre alla SSA, un altro parametro che è stato variato durante l'esperimento è la temperatura della camera fredda in cui questo è stato svolto. Sono state prese in considerazione temperature negative ($-5^\circ C$, $-10^\circ C$, $-15^\circ C$, $-20^\circ C$ e $-25^\circ C$) che coprono un intervallo più ampio rispetto a quello reale registrato sulla superficie della neve del sito di Col de Port ($-17^\circ C$ / $0^\circ C$).

Variando, quindi, il parametro temperatura è stato possibile studiare l'equilibrio termodinamico che si instaura tra fenantrene solido, fenantrene gassoso e fenantrene adsorbito sulla superficie del cristallo di neve ad una temperatura nota.

3.1.1 - Adsorbimento di fenantrene gassoso su neve naturale a temperatura e superficie specifica controllata

Sul fondo di un contenitore in acciaio Inox a chiusura ermetica riempito di neve con SSA nota ed isolato dall'ambiente esterno è stato posto un becker in vetro contenente fenantrene solido (Figura 3.1.1).

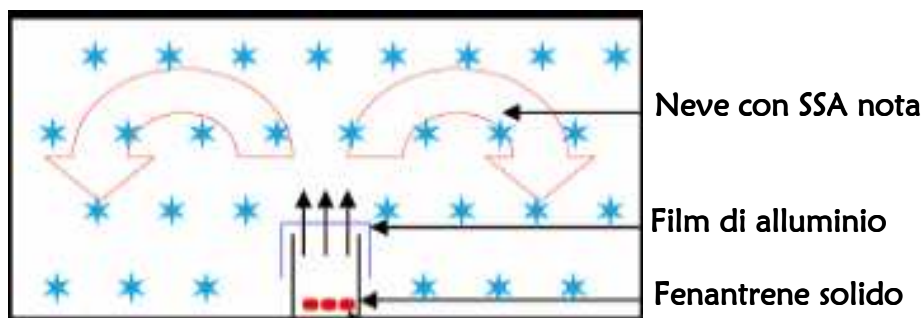


Figura 3.1.1- Schema dell'esperimento in camera fredda a T e SSA controllate.

Quando il sistema raggiunge le condizioni di equilibrio, è possibile calcolare, mediante l'equazione di Clausius-Clapeyron, la pressione di vapore saturo del composto in esame ad una temperatura nota (Raja et al., 2002).

La determinazione di parametri fisici e chimici come la pressione di vapore, la SSA, la costante di Henry ad una temperatura specifica, permette di verificare mediante l'equazione (1), il raggiungimento dell'equilibrio di adsorbimento.

$$[\text{POP}]/\rho_{\text{acqua}} = P_{\text{POP}} \text{SSA} / H(T)_{\text{aria/ghiaccio}} \quad (1)$$

Questo approccio si basa sulla verifica di equilibri termodinamici che possono essere regolati da fattori cinetici quali la sublimazione del fenantrene, la diffusione del fenantrene gassoso nella neve e/o all'adsorbimento del medesimo sui cristalli di neve. La scelta della durata dell'esperimento ha richiesto una stima a priori dei tempi caratteristici di ciascuno di questi processi in gioco. Ogni equilibrio è stato studiato separatamente, per tanto i risultati ottenuti hanno permesso di avere degli ordini di grandezza piuttosto che dei valori precisi.

3.1.2 - Stima dei tempi di equilibrio del sistema

Il processo di adsorbimento è un processo immediato i cui steps limitanti sono la sublimazione del fenantrene e la diffusione gassosa del fenantrene evaporato sui cristalli di neve.

Vediamo in dettaglio questi ultimi due:

- **Sublimazione:** la velocità superficiale di sublimazione di un solido (V_{sublim} espressa in molecole $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$), secondo l'equazione (2), è in funzione della pressione di vapore saturo del fenantrene (P_{sat}), della temperatura (T), della massa di una molecola (m) e dalla costante di Boltzmann (k) (Haynes et al., 1992):

$$V_{\text{sub lim}} = \frac{P_{\text{sat}}}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (2)$$

Per esempio, a -25°C la sublimazione avviene ad una velocità di $4,3 \times 10^{17}$ molec. $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Supponendo che i grani di fenantrene hanno un raggio, approssimativamente, di 50 μm , l'interfaccia tra fenantrene solido e aria avrà, quindi, una superficie di circa $1,6 \times 10^{-4} \text{m}^2$ con una velocità di sublimazione di $6,9 \times 10^{13}$ molec. $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Il numero di molecole presenti nel contenitore utilizzato per l'esperimento è dato da:

$$N = P_{\text{sat}} V_{\text{aria}} / KT = 4 \cdot 10^{13} \quad (3)$$

Secondo le approssimazioni sopra riportate è necessario meno di un secondo per la sublimazione del fenantrene alla pressione di vapor saturo. Questo semplice calcolo, però, non tiene conto del fenomeno di diffusione che può limitare il trasporto delle molecole del fenantrene gassoso lontano dalla fonte, rallentandone così la sublimazione. Viene, quindi, comunemente utilizzato un fattore tra 100 a 1000 per correggere questo effetto ottenendo tempi di

sublimazione alla pressione di equilibrio inferiori a 30 minuti (Schwartz et al., 1986).

- **Diffusione:** i tempi caratteristici di diffusione di un gas su materiale poroso si esprimono in funzione della distanza caratteristica del sistema, d , della tortuosità del materiale, t_{ort} e del coefficiente di diffusione del gas, D :

$$t = \frac{d^2}{Dt_{ort}} \quad (4)$$

La tortuosità è una grandezza adimensionale che viene introdotta considerando il fatto che il tragitto di un gas attraverso un materiale poroso è sinuoso e non diretto. Questa assume, in aria, un valore pari a 1 e diminuisce all'aumentare del percorso medio descritto da una molecola di gas che diffonde in seno al materiale (Albert e Shultz, 2002). La distanza caratteristica del contenitore ermetico utilizzato per l'esperimento è 15 cm. Nel caso classico di una neve con tortuosità $t_{ort} = 0,7$ e con D stimato col metodo di Marrero e Mason (1972) con $D = 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, l'equazione (4) dà un tempo di equilibrio di circa 1h e 30 minuti.

Sebbene dai calcoli precedenti, valutando sia i fenomeni di diffusione che di sublimazione, siano stati determinati tempi caratteristici per il raggiungimento dell'equilibrio nell'ordine delle ore, la durata dell'esperimento è stata quantificata in 14 giorni. Questo ha permesso di assicurare un valore di SSA stabile, in quanto la velocità di decrescita della SSA è maggiore all'inizio del metamorfismo e non risulta necessario un calcolo preciso della cinetica.

3.1.3 - Parte sperimentale

Prima dell'inizio dell'esperimento, il materiale utilizzato (i contenitori in acciaio Inox, i becker, i fogli di alluminio utilizzati per fare una griglia di maglie fini e la spatolina utilizzata per disporre la neve nel contenitore) è stato lavato più volte con acetone e lasciato a condizionare in camera fredda a -20°C per 1 h e mezzo.

Successivamente, alcuni grani di fenantrene (Phen) solido sono stati posti nei becker, i quali sono stati inseriti ciascuno al centro di un contenitore in acciaio Inox. Quest'ultimi sono stati riempiti di neve e chiusi ermeticamente.

Tutte le operazioni sopra descritte sono state effettuate in camera fredda a -20°C. Tale temperatura assicura una bassa volatilità per il fenantrene e riduce la sua tossicità.

I contenitori in acciaio Inox così preparati sono stati introdotti in celle frigorifere termostattizzate alle temperature scelte per l'esperimento (-5,-10,-15,-20,-25°C) e lasciati a riposo per 14 giorni, tempo necessario affinché l'equilibrio termodinamico fra la fase solida e gassosa del fenantrene sia raggiunto.

Alla fine di questo periodo i contenitori sono stati riportati nella cella frigorifera a -20°C. I campioni di neve sono stati trasferiti in bottiglie di vetro Pyrex da 500ml, precedentemente termostattizzate. Il trasferimento del campione di neve è stato svolto il più rapidamente possibile per evitare perdite di fenantrene dovute al processo di desorbimento. In Tabella 3.1.1 sono riportate le condizioni sperimentali adottate.

Tabella 3.1.1- Condizioni sperimentali adottate per ogni campione

SERIE	ORE DI CONTATTO neve/Phen A-20°C	TEMPERATURE °C					SIGLA DEI CAMPIONI
		-5	-10	-15	-20	-25	
0	4	328h		328h			Phen0-10, Phen0-20
1	77	311h	329h	329h			Phen1-05, Phen1-10, Phen1-15
2	125	328h		328h			Phenen2-05, Phenen2-15
3	317				327h		Phen3-25

Una quantità piccolissima di campione è stata posta in azoto liquido secondo il metodo descritto nel paragrafo 2.3.6. Le bottiglie sono state, dunque, sigillate in sacchetti di plastica a chiusura ermetica e conservate, fino al momento dell'analisi, ad una temperatura di circa -26°C, per evitare il desorbimento ed il riequilibrio del metamorfismo della neve.

I campioni sono stati estratti presso il laboratorio di chimica analitica ambientale del Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze.

3.1.4 - Determinazione della concentrazione di fenantrene adsorbito sui campioni di neve

Prima dell'estrazione, i campioni di neve sono stati fatti sciogliere alla temperatura di +4°C per limitare l'evaporazione del fenantrene.

In Figura 3.1.2 è riportato lo schema del metodo di estrazione ed analisi utilizzato.

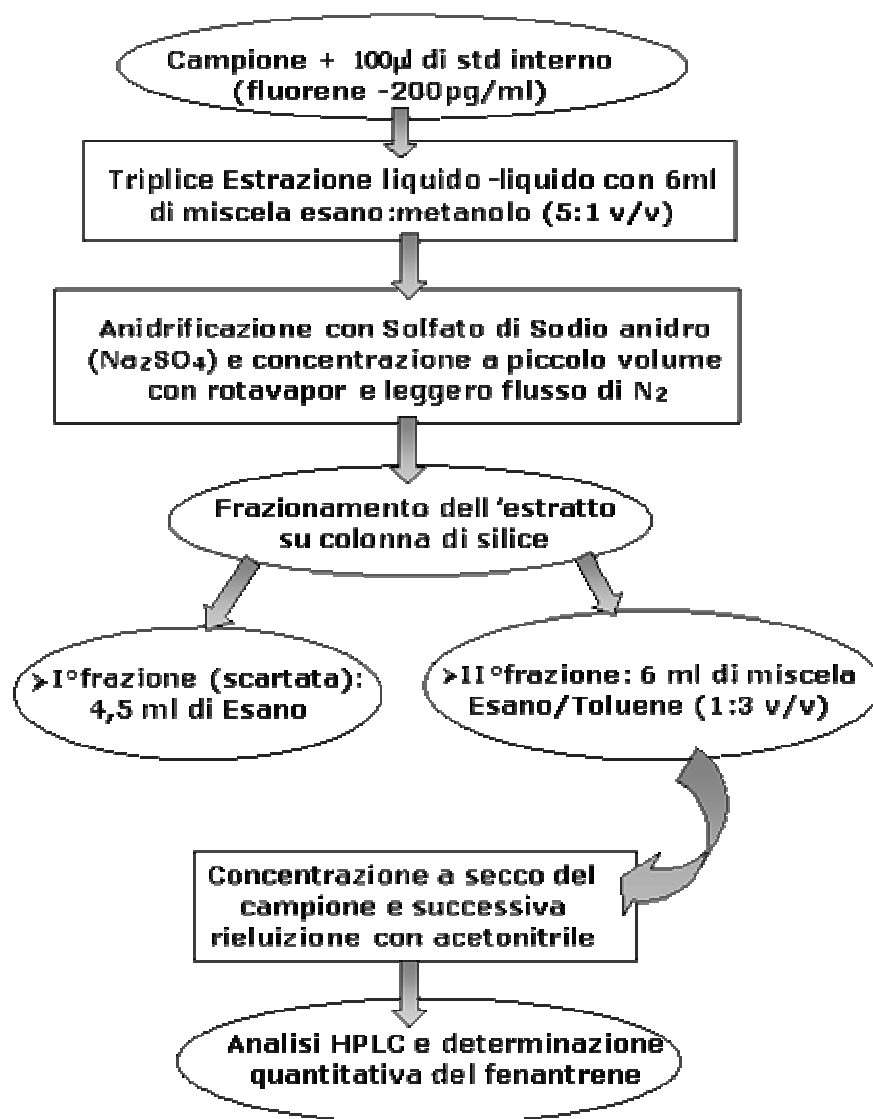


Figura 3.1.2 - Metodo di estrazione ed analisi utilizzato

3.1.5 - Risultati dell' esperienza

L'esperimento sopra descritto permette di verificare, controllando i vari parametri (SSA e temperatura), se l'equazione (1) è verificata per il fenantrene. La costante di Henry $H(T)_{aria/ghiaccio}$ per questo composto non è tabulata ma è possibile ricavarla in funzione dell' entalpia di adsorbimento sul ghiaccio secondo l'equazione (5) riportata dal Sahsuvar et al. (2003):

$$H(T)_{aria/ghiaccio} = H_0 \exp(-\Delta H_{ads}/RT) \quad (5)$$

dove H_0 e ΔH_{ads} sono delle costanti. Una stima dell' entalpia di adsorbimento del fenantrene sul ghiaccio può essere fatta esaminando i dati disponibili in letteratura relativi a superfici simili al ghiaccio. Raja et al. (2002) hanno determinato, a partire dai tempi di ritenzione del fenantrene gassoso in cromatografia gassosa a fase inversa (carrier: elio e colonna cromatografica Chromosorb P NAW), valori di ΔH_{ads} per il fenantrene su due tipi di superficie:

1-Acqua liquida : $\Delta H_{ads} = 104 \pm 36 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2-Supporto solido: $\Delta H_{ads} = 116,1 \pm 0,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La colonna Chromosorb P NAW è costituita da silice polare con una superficie specifica di $4-5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Come il ghiaccio, la superficie di questo solido è costituita da leganti $-OH$; è, quindi, molto ragionevole ipotizzare che il meccanismo di adsorbimento e i valori dell' entalpia di adsorbimento della colonna siano simili a quelli del ghiaccio.

Sostituendo $H(T)_{aria/ghiaccio}$ nell' equazione (1), si ottiene:

$$[Phen]/P_{phen} = 1/H_0 [SSA/\exp(-\Delta H_{ads}/RT)] \quad (6)$$

Dalle misure sperimentali della concentrazione di fenantrene nella neve, $[Phen]$, si cerca di verificare la linearità di questa funzione.

Se l'andamento ottenuto è lineare, il coefficiente angolare della retta equivale ad $1/H_0$.

I valori di pressione di vapor saturo (P_{phen}) si ottengono dall'equazione di Clausius- Clapeyron, dove ΔH_{vap} è tabulata ed ha un valore di $91,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (*Handbook of Chemistry and Physics - Lide, D.R. 1997-1998*).

Per poter calcolare sperimentalmente i parametri è stata preparata una retta di calibrazione a 8 punti (Vedi Figura 3.1.3) utilizzando soluzioni standard di fenantrene a diverse concentrazioni (200, 400, 600, 800, 2000, 6000, 8000, 12000 $\text{pg}/\mu\text{l}$).

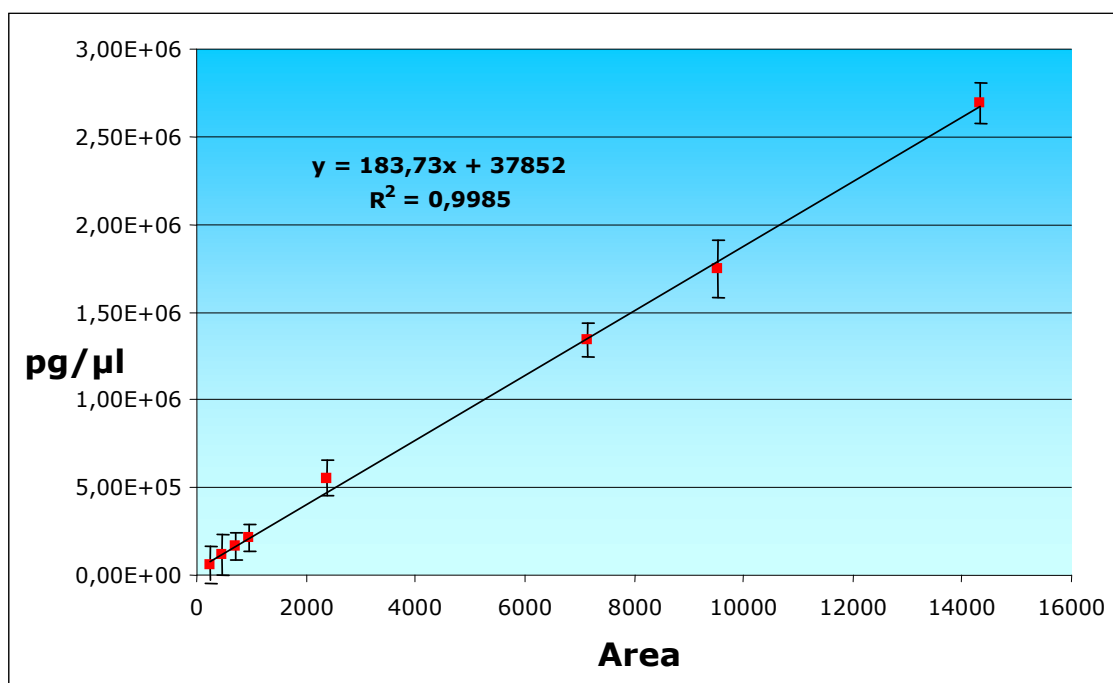


Figura 3.1.3- Retta di taratura del fenantrene

Dopo la costruzione della retta di taratura, si è proceduto alla iniezione dei campioni in HPLC e alla quantificazione del fenantrene. In Tabella 3.1.2 sono riportate le concentrazioni di fenantrene ottenute nei campioni e i relativi cromatogrammi (Figura 3.1.4 a-b).

Tabella 3.1.2- Concentrazioni di fenantrene riscontrate nei campioni

CAMPIONI	CONC. (pg / μ L)
Phen0-10	6359
Phen0-20	18652
Phen1-05	5731
Phen1-10	10357
Phen1-15	13689
Phen2-05	9304
Phen2-15	7773
Phen3-25	6164

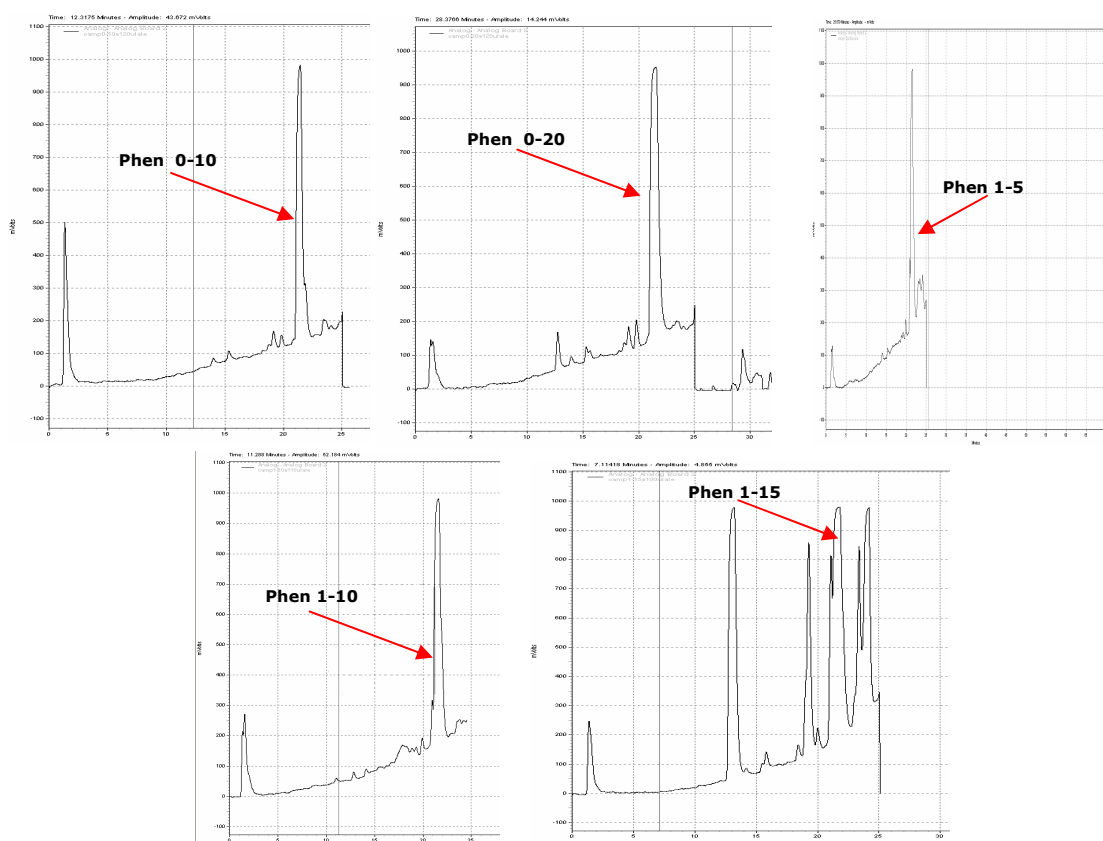


Figura 3.1.4a-Cromatogrammi relativi ai campioni analizzati, il picco cromatografico relativo al fenantrene è indicato con una freccia

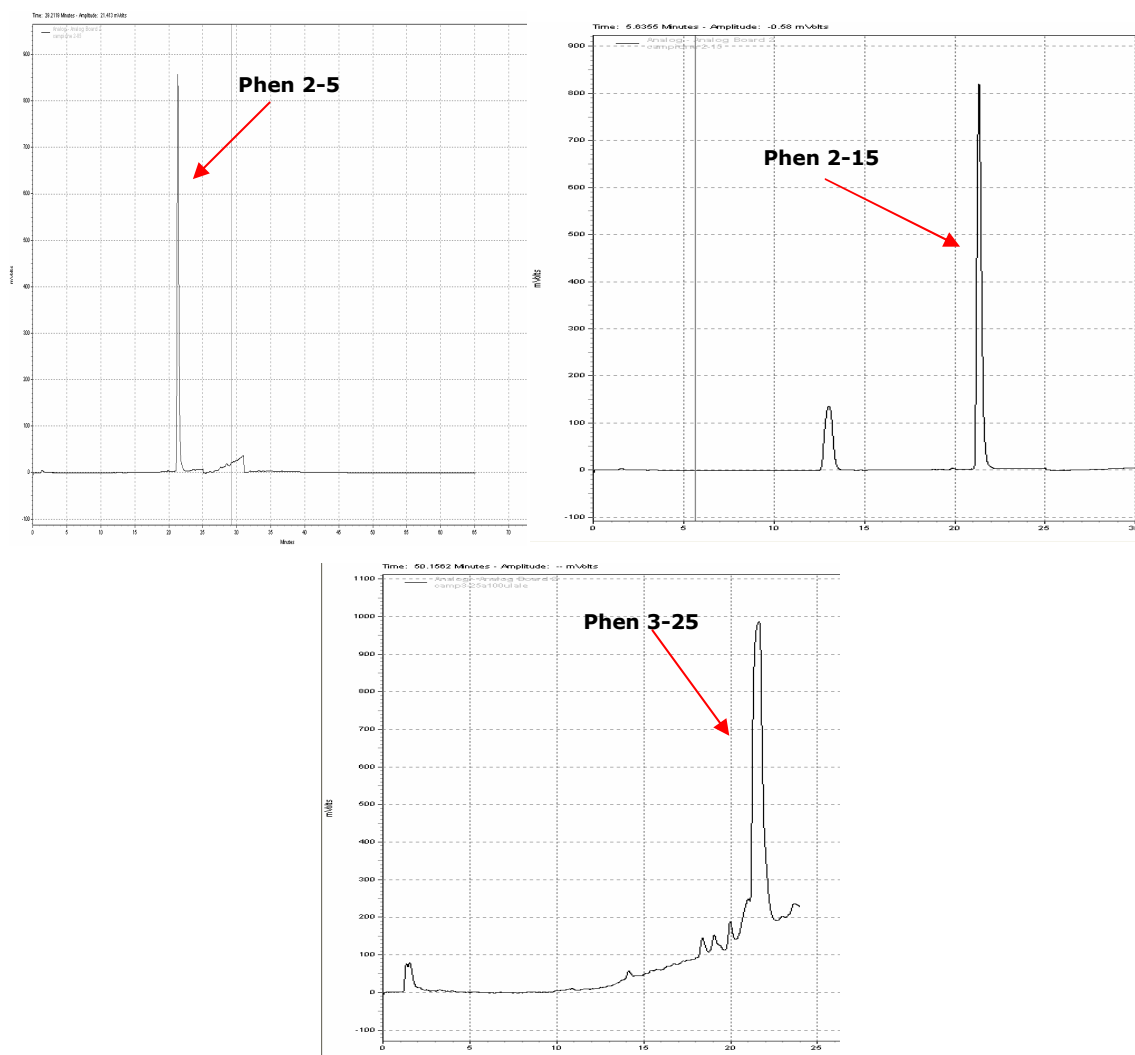


Figura 3.1.4b- Cromatogrammi relativi ai campioni analizzati, il picco cromatografico relativo al fenantrene è indicato con una freccia

Le concentrazioni ottenute variano tra 6359 e 13689 pg/μL.

È possibile ricavare la pressione di saturazione (P_{phen}) mediante l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$dP/dT = \Delta H \cdot P_0 / RT^2 \quad (7)$$

Integrando l'equazione (7) si ottiene:

$$\ln P = - \Delta H/RT + \text{Cost.} \quad (8)$$

Trascurando il desorbimento del fenantrene si utilizza L_{vap} (che non è una vera e propria entalpia di vaporizzazione) anziché ΔH .

Passando dalla forma logaritmica a quella esponenziale si ha:

$$P_{[\text{phen}]} = P_0 \exp (-L_{\text{vap}}/RT) \quad (9)$$

Dove P_0 e L_{vap} sono valori tabulati:

$$P_0 = 2,75 \times 10^{11} \text{ Pa}$$

$$L_{\text{vap}} = 7,55 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

E' bene precisare che P_0 non è la pressione di saturazione alle condizioni standard ma, bensì, la costante di integrazione che dipende dal valore di L_{vap} .

In Tabella 3.1.3 sono riportati tutti i dati sperimentali ottenuti.

Tabella 3.1.3- *Dati sperimentali ottenuti.*

CAMPIONI	T (K)	SSA (cm ² g ⁻¹)	P _(Phen) (Pa)	[Phen] _{neve} (molg ⁻¹)	exp(-ΔH _{ads} /RT)	SSA/exp(-ΔH _{ads} /RT)	([Phen] _{neve} /P _(Phen))
Phen0-10	263	297	2,77E-04	3,57E-11	8,72E-24	3,41E+25	1,29E-07
Phen0-20	253	543	7,08E-05	1,05E-10	1,07E-24	5,08E+26	1,48E-06
Phen1-05	268	265	5,28E-04	3,22E-11	2,35E-23	1,13E+25	6,09E-08
Phen1-10	263	301	2,77E-04	5,81E-11	8,72E-24	3,45E+25	2,10E-07
Phen1-15	258	552	1,42E-04	7,68E-11	3,12E-24	1,77E+26	5,41E-07
Phen2-05	268	169	5,28E-04	5,22E-11	2,35E-23	7,20E+24	9,89E-08
Phen2-15	258	357	1,42E-04	4,36E-11	3,12E-24	1,15E+26	3,07E-07
Phen3-25	248	360	3,43E-05	3,46E-11	3,51E-25	1,04E+27	1,01E-06

Tenendo in considerazione l'equazione (6), il rapporto $[Phen]/PPhen$ è stato riportato in funzione di $f(SSA/\exp(-\Delta H/RT))$ ottenendo le rette riportate in Figura 3.1.5.

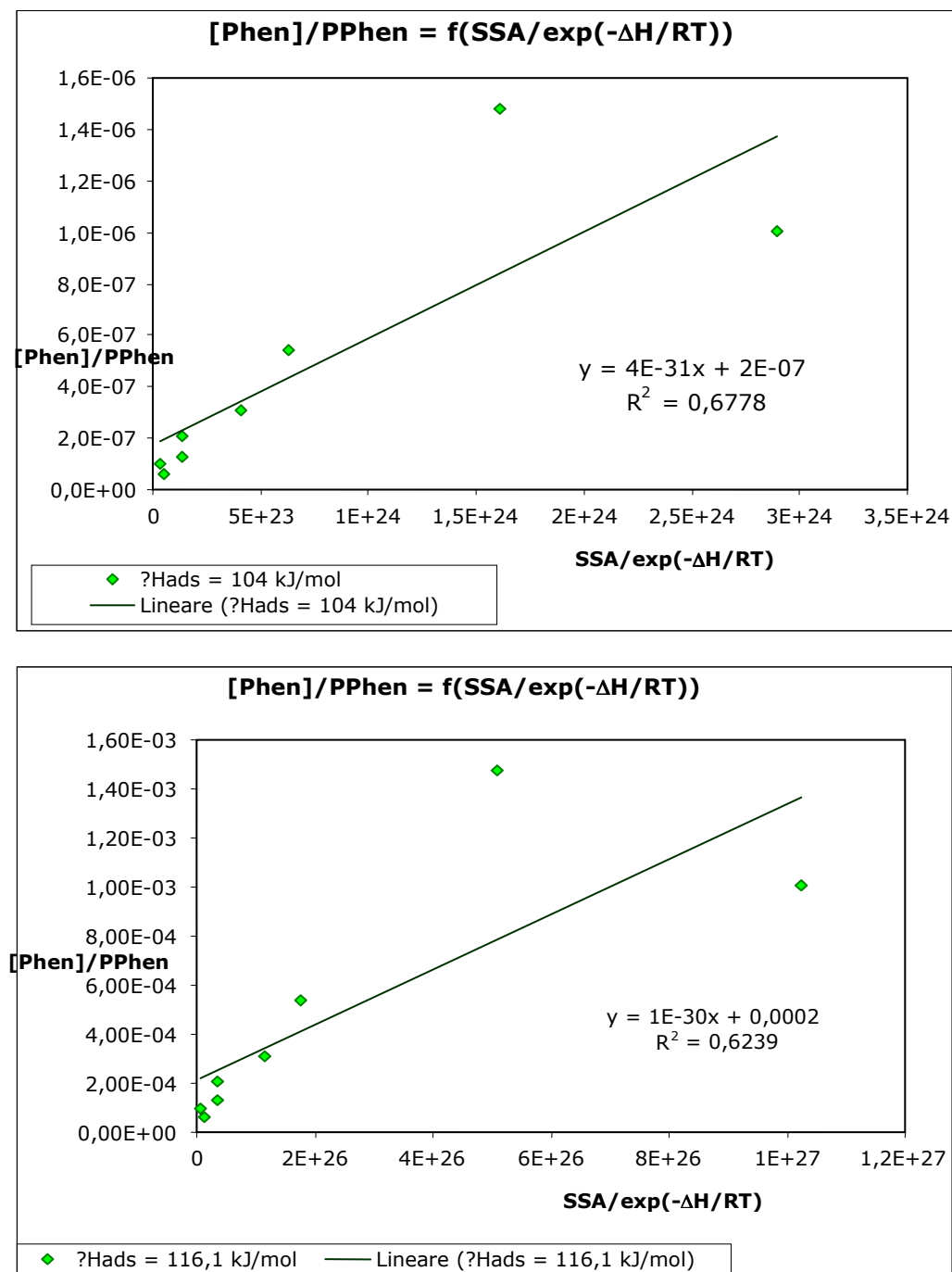


Figura 3.1.5-Andamento sperimentale dell' equazione (6) con i due valori di ΔH_{ads} trovati da Raja et al., (2002).

Risulta evidente che le rette ottenute hanno coefficienti di correlazione bassi ($R^2 = 0.6778$ e 0.6239 , rispettivamente). Tuttavia, se non si tenesse conto del punto sperimentale relativo al campione Phen3-25 si otterrebbero per entrambi i valori di ΔH_{ads} presi in esame, coefficienti di correlazione più elevati ($R^2 = 0.9902$ e 0.9937 , rispettivamente (vedi Figura 3.1.6).

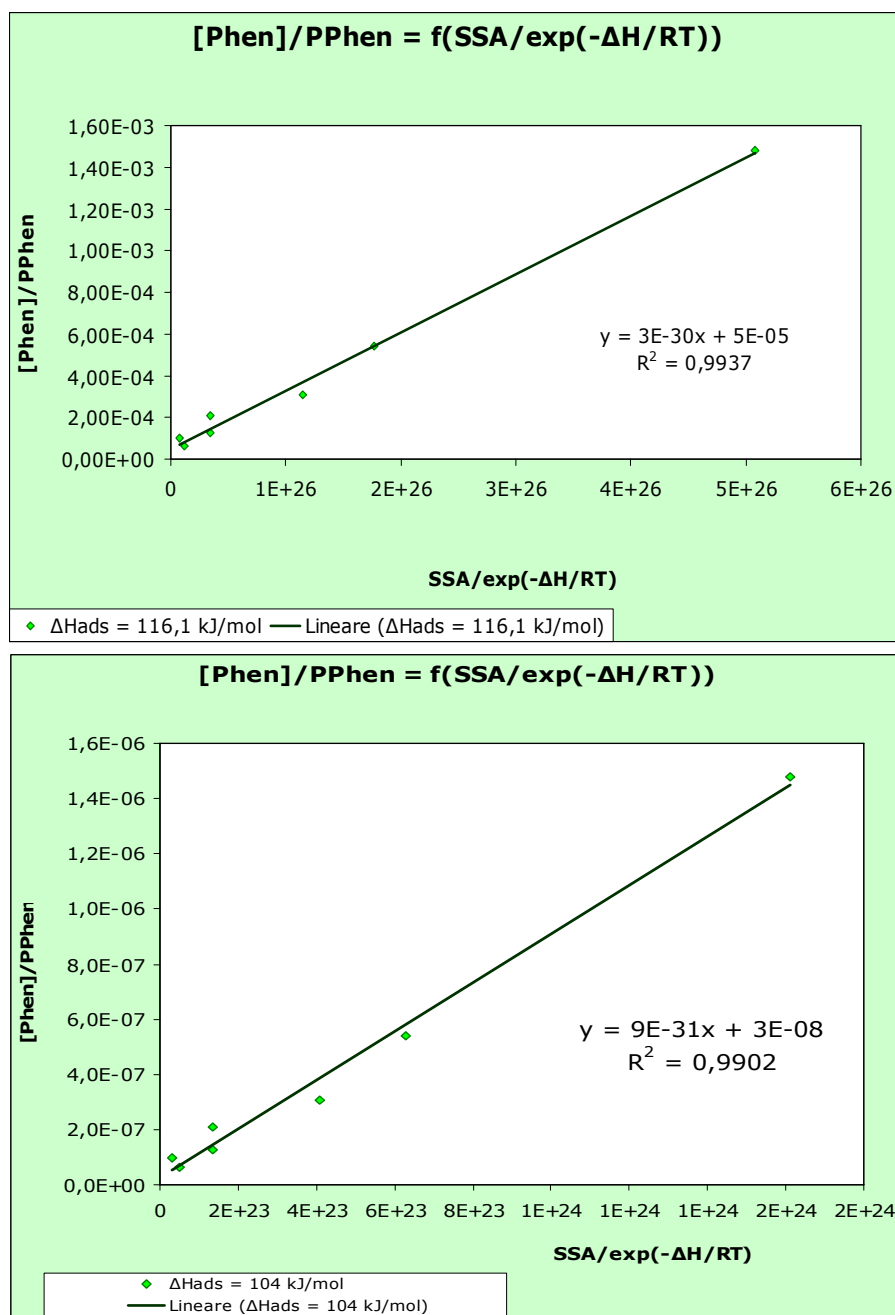


Figura 3.1.6-Correzione delle rette riportate in Figura 3.1.5 eliminando il punto 3-25.

I risultati ottenuti giustificerebbero l'utilizzo dei valori di ΔH_{ads} del fenantrene sul ghiaccio trovati da Raja (essendo gli R^2 elevati). Il metodo adottato per determinare l'entalpia di adsorbimento non è però molto accurato. Infatti, ad esempio, se si ipotizzasse una diminuzione del 10% della concentrazione del fenantrene nel campione di neve Phen0-20, si osserverebbe un aumento del 12% del ΔH_{ads} ottimale. Questo dimostra che il metodo non è molto accurato per la determinazione del ΔH_{ads} , ma permette comunque di ottenere un valore vicino alla realtà e relativo ad una superficie per il quale questo non era stato ancora calcolato.

3.1.6 – Conclusioni

Considerando quindi il valore determinato per il campione Phen 3-25 come aberrante questo esperimento mostra che l'equazione (5) e, di conseguenza, la (1) sono verificate e che il fenantrene si incorpora nella neve secondo un meccanismo prevalente di adsorbimento.

È stata successivamente posta l'attenzione sul campione Phen 3-25, al fine di spiegare il suo comportamento errato. La sua non attendibilità è confermata anche dal fatto che, dopo la fase di estrazione in esano, questo presentava un emulsione giallognola, indice della presenza di eventuali impurezze.

Si nota, inoltre, che il valore di SSA per tale campione è anomalo, in quanto si passa da $169 \pm 10 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ misurato all'inizio a $360 \pm 22 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ determinato alla fine. È noto, invece, che il valore di SSA può solo decrescere durante il metamorfismo della neve (Legagneux et al., 2003); questo valore risulta perciò chiaramente errato.

Per tale motivo è stata introdotta una correzione al campione Phen3-25 basata sullo studio effettuato da Taillandier et al. (2006) riguardante l'evoluzione della superficie specifica nel tempo in condizioni isoterme.

Partendo da un valore di SSA iniziale (B) si può osservare come questo varia dopo un certo tempo (Δt) tramite la seguente formula:

$$SSA = B - A \ln(t + \Delta t) \quad (10)$$

Dove t rappresenta il tempo in ore (h) e il parametro A descrive la velocità di decrescita della SSA (cm^2g^{-1}) ricavabile con:

$$\frac{dSSA}{dt} = -\frac{A}{t + \Delta t} \quad (11)$$

In base alla (11) il valore di SSA del campione Phen3-25 dovrebbe decrescere durante il corso dell' esperienza da $169 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ a $143 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ (considerando un tempo di 328 ore alla temperatura costante di -25°C).

Andando a variare il grafico in figura 3.1.5 modificando il parametro $SSA/\exp(-\Delta H_{\text{ads}}/RT)$ si trova che il miglior valore di R^2 viene ottenuto per un valore di SSA corrispondente a $110 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$. Questo valore è piuttosto vicino a quello trovato teoricamente tramite la (11), ed è stato perciò utilizzato per calcolare il ΔH_{ads} ottimale.

Si è finalmente ottenuto un valore di ΔH_{ads} pari a 125 KJ mol^{-1} .

Con questi nuovi valori è possibile ricavare il valore di H_0 dalla pendenza della retta che si ottiene.

Sostituendo i valori così trovati per ΔH_{ads} e di H_0 nella (5) si arriva ad ottenere la formula che ci permette di calcolare il valore della costante di Henry, $H(T)_{\text{aria/ghiaccio}}$, per il fenantrene:

$$H(T)_{\text{aria/ghiaccio}} = 2,5 \cdot 10^{34} \exp(-15034,9/T) \quad (12)$$

Il valore di H_0 è ricavato dal coefficiente angolare della retta ($m=1/H_0$) ottenuta per $\Delta H_{\text{ads}}=125 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabella3.1.4- *Tabella riassuntiva dei dati sperimentali ottenuti con il valore corretto di SSA per il campione 3-25.*

CAMPIONI	T (K)	SSA (cm² g⁻¹)	P_(Phen) (Pa)	[Phen]_{neve} (mol.g⁻¹)	exp(-ΔH_{ads}/RT)	SSA/exp(-ΔH_{ads}/RT)	[Phen]_{neve}/P_(Phen)
Phen0-10	263	297	2,77E-04	3,57E-11	1,49E-25	2,00E+27	1,29E-07
Phen0-20	253	543	7,08E-05	1,05E-10	1,55E-26	3,49E+28	1,48E-06
Phen1-05	268	265	5,28E-04	3,22E-11	4,32E-25	6,13E+26	6,09E-08
Phen1-10	263	301	2,77E-04	5,81E-11	1,49E-25	2,02E+27	2,10E-07
Phen1-15	258	552	1,42E-04	7,68E-11	4,92E-26	1,12E+28	5,41E-07
Phen2-05	268	169	5,28E-04	5,22E-11	4,32E-25	3,91E+26	9,89E-08
Phen2-15	258	357	1,42E-04	4,36E-11	4,92E-26	7,26E+27	3,07E-07
Phen3-25	248	110	3,43E-05	3,46E-11	4,69E-27	2,35E+28	1,01E-06

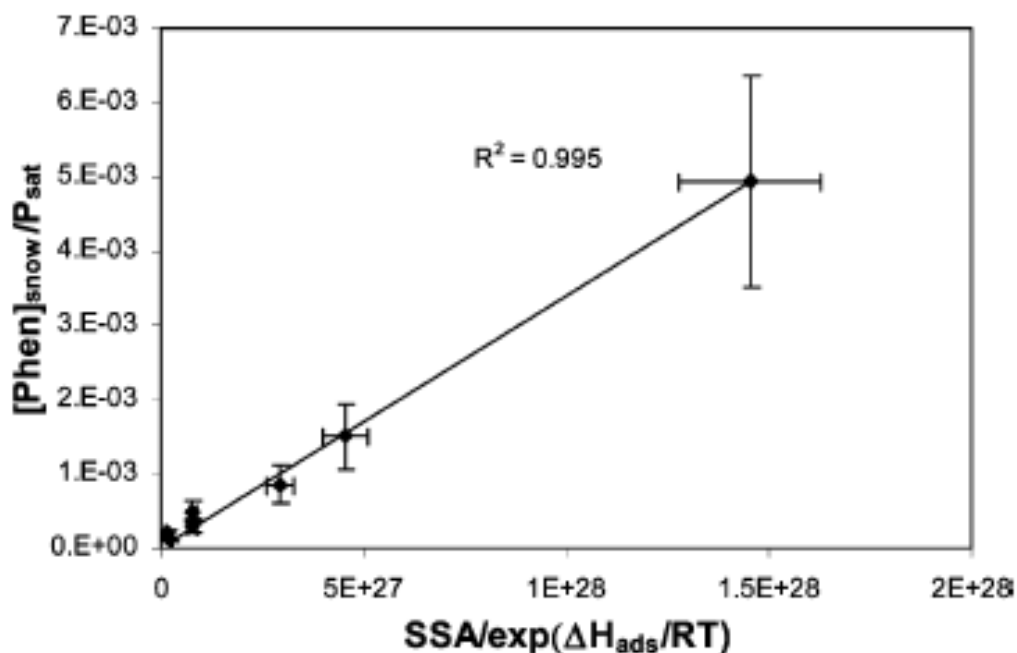


Figura 3.1.7-Valori di ΔH_{ads} ricavati correggendo il dato relativo al campione Phen3-25

3.2 - DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI α - E γ -ESACLOROCICLOESANI NEI CAMPIONI DI ARIA E DI NEVE

Il valore del rapporto tra l'isomero α e l'isomero γ dell'HCH è comunemente usata per ottenere utili informazioni sia sulle sorgenti di inquinamento sia sul trasporto e il destino degli esaclorocicloesani nell'ambiente, sulla loro distribuzione globale e come indicatore dell'età delle masse d'aria (Sanasi et al.,2000).

Gli HCHs sono stati utilizzati per decenni in agricoltura come insetticidi in due principali formulazioni (Willett, 1998):

- come miscela tecnica contenente 55-80% di α -HCH , 8-15% γ -HCH e tracce di β , δ , ed ϵ -HCH
- come lindano puro costituito da più del 90% di γ -HCH.

Dal 1979 l'uso della miscela tecnica contenente varie percentuali di tutti gli isomeri è stata bandita o ristretta in 70 paesi (incluse Cina ed India) pertanto il consumo globale di questa miscela è stato ridotto drasticamente. Tuttavia, questi pesticidi sono stati utilizzati in alcuni paesi fino al 1994 ed in alcune aree lo sono tutt'oggi (paesi dell'emisfero sud).

Nel caso in cui in atmosfera fosse presente solo la miscela tecnica, il rapporto tra gli isomeri α e γ varierebbe tra 4 e 7, per cui i valori ambientali che rientrano in tale range potrebbero indicare un trasporto a lunga distanza di HCHs. Tuttavia, nel caso in cui il lindano, venisse utilizzato in una particolare regione, la sua immissione nell'atmosfera, su un background atmosferico costituito dalla miscela tecnica di HCH, porterebbe ad una diminuzione del rapporto tra le forme isometriche α e γ (Willet, 1998).

Tuttavia un fenomeno di fotoisomerizzazione di α -HCH in γ -HCH potrebbe indurre ad ambiguità (Benezet et al., 1973).

In base a quanto riportato in letteratura, un valore di tale rapporto inferiore a 1 è caratteristico di un'emissione locale e recente di lindano; mentre, un rapporto più alto di 3 indica un'emissione di lindano datata o un trasporto a lungo raggio di tale inquinante da zone dove questo è ancora in uso (Hoff et al., 1992; Lane et al., 1992). Tali considerazioni possono essere utilizzate per spiegare i risultati ottenuti nel presente studio.

3.2.1 - Concentrazioni degli isomeri α - e γ - esaclorocicloesani nei campioni di aria e neve

In Figura 3.2.1 ed in tabella 3.2.2 sono riportate le concentrazioni di lindano ottenute sia per i campioni di neve che di aria. Il lindano è stato trovato in tutti i campioni con concentrazioni paragonabili a quanto riscontrato in letteratura per campioni prelevati a latitudini ed altitudini paragonabili (Alpi e Pirenei - Carrera et al., 2001; Monte Rosa - Finizio et al., 2006; Montagne dell'Alsazia - Sanusi et al., 2000; Monte Rosa - Villa et al., 2004).

Tabella 3.2.1 – Confronto delle concentrazioni di HCHs determinate in questo studio con altre ricerche condotte in ambienti montani e montani remoti.

Sito	HCHs	Matrice	Bibliografia
Redò	510 pg/L [§] ; 440 pg/L [°]	Neve	Carrera et al.,1998
Jori	0,49ng/L*	Neve	Carrera et al.,2001
Gossenkolle	1,1 pg/L*		
Redò	0,52 pg/L*		
Starolesnianske	0,022pg/L*		
Punta Indren	16,1-47pg/L [§] ; 333-563pg/L [°]	Neve	Herbert et al., 2006
Colle de Lys (Monte Rosa)	n.d. [§] ; 10,7234- 88pg/L [°]	Neve	Finizio et al., 2006
	n.d. [§] ; 6,75-10,53pg/mc [°]	Aria (gas-phase concentration)	
Punta Indren	2,22pg/mc [§] ; 0,34pg/mc [°]	Aria (gas-phase concentration)	
Aubure	(70-423) 170 pg/mc [§] ;(52-1630)599 pg/mc [°]	Aria (gas-phase concentration)	Sanusi et al., 2000
Colmar	(75-415) 218 pg/mc [§] ;(751-1564)1034 pg/mc [°]		
Grenoble	28-65 pg/L [§] ;113-258 pg/L [°]	Neve	Questo studio, 2005
	3,12-6,47 pg/mc [§] ; 9,82- 49,36pg/mc [°]	Aria (gas-phase concentration)	

*Somma di α e γ Esaclorocicloesano; [§] α Esaclorocicloesano; [°] γ Esaclorocicloesano

E' necessario precisare che sono presenti in letteratura molti studi relativi alla distribuzione di POPs in zone a latitudini e altitudini elevate come il Canada, l'Artico e l'Antartide, allo scopo di verificare la validità del modello della distribuzione globale proposto da Wania e Mackay (1998). Tuttavia la determinazione dei POPs ed, in particolare, degli esaclorocicloesani, in zone a bassa latitudine e altitudine ha interessato solo recentemente l'opinione scientifica.

Le concentrazioni determinate nei campioni analizzati variano tra 49.36 e 9.82 pg/mc per quanto riguarda i campioni di aria e 113 e 258 pg/L per quelli di neve. Una maggiore abbondanza di tale inquinante nella neve era aspettata in quanto, in base agli equilibri di ripartizione che si instaurano, tali composti tendono ad avere una maggiore affinità con la neve rispetto all'aria. Una concentrazione più elevata nella neve è inoltre confermata dalla capacità che ha la neve di lavare l'atmosfera dagli inquinanti (attività di "scavenging") e dalla sua elevata affinità per i composti organici semi volatili (Lei et al., 2004). Inoltre, i valori di concentrazione determinati sono relativi a campioni di neve fresca che ha una superficie specifica maggiore e, quindi, una più grande area disponibile per l'adsorbimento degli inquinanti presenti in atmosfera.

È interessante notare come le concentrazioni di lindano in aria risultino inferiori nei primi due giorni di campionamento mentre tendano ad aumentare nei giorni successivi, contrariamente a quanto osservato per i valori di concentrazione misurati nella neve, che risultano molto più elevati nei primi campioni. Un tale andamento potrebbe essere spiegato dal fatto che durante i primi due giorni di campionamento e nei giorni immediatamente precedenti si sono verificate precipitazioni nevose che hanno dilavato l'aria dagli inquinanti e depositato e quindi concentrato questi composti nella neve.

In figura 3.2.2 è riportato l'andamento della concentrazione di lindano nella neve in funzione del tempo. Si nota che nei giorni successivi alla precipitazione nevosa la concentrazione di lindano nella neve è più alta e, via via, diminuisce a causa di equilibri di ripartizione che si instaurano tra superficie della neve e atmosfera. L'innalzamento di concentrazione di lindano nei campioni N7,N8 e

N9 può essere dovuto alla presenza di vento e ad un evento di precipitazione nevosa registrata in quei giorni.

È interessante notare come in corrispondenza dei minimi di concentrazione nella neve corrispondono massimi nei campioni di aria.

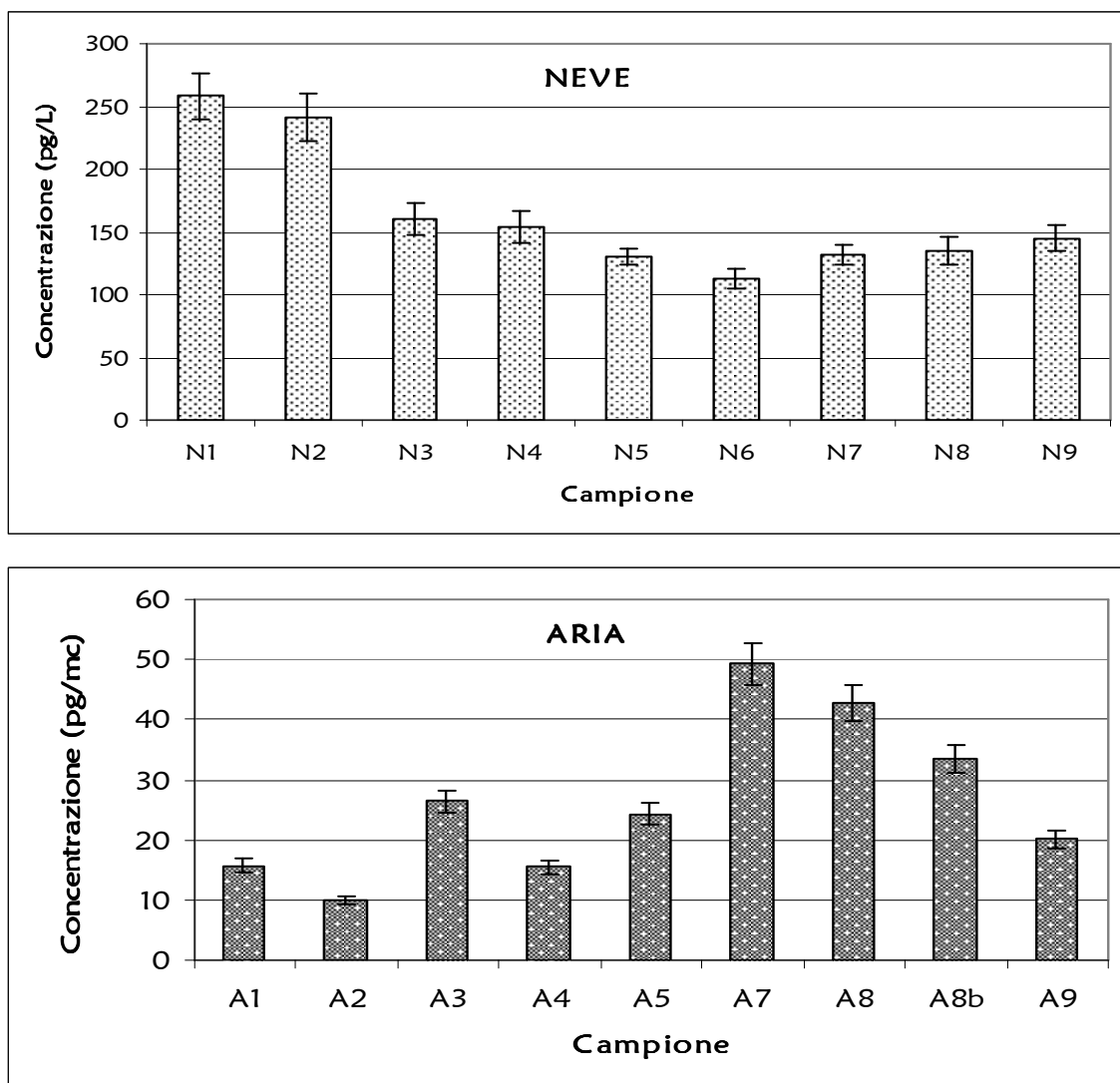


Figura 3.2.1 – *Variazione della concentrazione di lindano*

In accordo con quanto trovato in letteratura (Herbert et al., 2005), si ha un decadimento della concentrazione del lindano nel tempo. E' stato, quindi, calcolato il tempo di semivita del γ -HCH, relativo ai primi 6 giorni di campionamento (periodo compreso tra il 16/1 ed il 21/1).

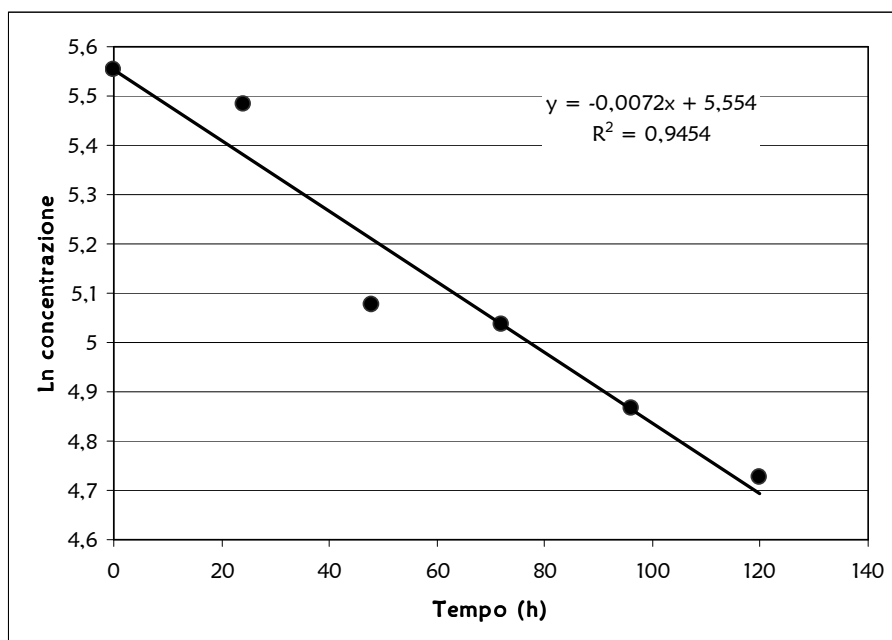


Figura 3.2.2 – Declino della concentrazione del lindano

Il tempo di semivita del primo ordine del composto può essere calcolato con la seguente equazione (Finizio et al., 2006):

$$hl(t_{1/2}) = -\ln(2)/K_s \quad (13)$$

Dove K_s è la pendenza della retta di regressione lineare riportata in figura 3.2.2. Il tempo di semivita ottenuto assume un valore pari a 96 ore e mostra che questo composto può essere perso dalla superficie della neve in un tempo abbastanza breve. Un tale risultato sembra confermare quanto affermato da Herbert et al. (2005) e Villa et al. (2004) riguardo alla volatilizzazione dei POPs dalla superficie della neve e del ghiaccio. Infatti questo processo è legato alla pressione di vapore o alla costante di Henry dei singoli composti; ne discende che le proprietà chimico-fisiche possono guidare il destino dei composti organici durante il processo di invecchiamento della neve.

La presenza del γ -HCH nei campioni analizzati è ragionevolmente attribuibile a un trasporto a lunga distanza dato che questo composto è stato usato, in Francia, fino al 1998, anno in cui è stato bandito a causa della legislazione vigente.

Per quanto riguarda l' α -HCH questo non è stato determinato in tutti i campioni analizzati ma solo in alcuni di essi e, dove è stato ritrovato, le sue concentrazioni sono risultate, comunque, basse (3,12 e 6,47 pg/mc per quanto riguarda i campioni di aria ; 28 e 65 pg/L per i campioni di neve) (vedi tabella 3.2.1).

Un tale risultato è coerente con i dati di letteratura (Finizio et al., 2006; Carrera et al., 2001); anche in tali casi, infatti, questo composto non era presente in tutti i campioni. Un declino nella concentrazione dell' α -HCH è giustificato dal fatto che la miscela tecnica di HCH, contenente anche l'isomero α , è stata bandita in quasi tutti i paesi dagli anni '70. La presenza di tale inquinante nell'emisfero sud, è spiegabile sia con la teoria della distillazione globale secondo la cui i POPs volatili o semivolatili tendono a rimanere più a lungo in atmosfera e tendono a migrare a lunghe distanze, sia col fatto che in alcuni paesi dell'emisfero sud (per esempio Nuova Zelanda e Australia) la miscela tecnica viene ancora oggi utilizzata.

Tabella 3.2.2 - Tabella riassuntiva dei valori di concentrazione di α -HCH e γ -HCH determinati nei campioni analizzati

Campione Aria	T aria (K)	Conc. (pg/m ³)	Campione Neve	T neve (K)	Conc. (pg/m ³)
γ-HCH					
	-	-	N1	270,25	2,58E+05
A1	272	15,71	N2	271,95	2,41E+05
A2	272,5	9,82	N3	272,55	1,60E+05
A3	275	26,43	N4	272,25	1,54E+05
A4	277	15,47	N5	264,35	1,30E+05
A5	274,5	24,35	N6	272,15	1,13E+05
-	-	-	N7	264,65	1,32E+05
A7	280,5	49,36	N8	263,65	1,35E+05
A8	272,5	42,84	-	-	-
A8b	268	33,35	N9	263,65	1,45E+05
A9	270	20,10	-	-	-
α-HCH					
			N1	270,25	
A1	272	-	N2	271,95	0,47E+05
A2	272,5	-	N3	272,55	0,37E+05
A3	275	3,82	N4	272,25	0,65E+05
A4	277	4,01	N5	264,35	0,58E+05
A5	274,5	4,56	N6	272,15	0,32E+05
-	-	-	N7	264,65	0,28E+05
A7	280,5	6,47	N8	263,65	0,35E+05
A8	272,5	5,48	-	-	-
A8b	268	4,26	N9	263,65	0,40E+05
A9	270	3,12	-	-	-

Dai risultati riportati in tabella 3.2.1 si evince che il rapporto α/γ -HCH risulta totalmente a favore del lindano e, quindi, assume un valore inferiore a 1 per tutti i campioni. Non stupisce che tale valore sia molto piccolo in quanto la legislazione internazionale e la legislazione francese hanno, come già detto in precedenza, bandito l'uso di questi composti.

3.2.2 - Equilibrio e flusso di esaclorocicloesani all'interfaccia aria/neve

Il processo di scambio atmosfera-neve è bidirezionale: può avvenire, infatti, sia il processo di volatilizzazione che di deposizione. La conoscenza delle concentrazioni di esaclorocicloesani in atmosfera e nella neve permette di calcolare, mediante l'utilizzo della costante di Henry, il rapporto delle fugacità degli esaclorocicloesani all'interfaccia aria/neve, che permette a sua volta di valutare quale dei due processi risulta predominante. Le fugacità di un determinato composto in atmosfera e nella neve possono essere definite dalle seguenti espressioni:

$$f_a = (10^{-9} C_a RT)/M \quad (14)$$

$$f_s = (10^{-9} C_s H)/M \quad (15)$$

dove f_a e f_s rappresentano rispettivamente le fugacità nell'aria e nella neve (Pa), C_a e C_s sono le concentrazioni di HCHs nella neve e in fase gassosa (ng/m^3), R è la costante dei gas ($8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T è la temperatura dell'aria (K), H è la costante di Henry ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$) alla temperatura della neve e M è il peso molecolare degli HCHs (291 g mol^{-1}).

Si definisce rapporto di fugacità (FR):

$$FR = f_s / f_a = (C_s H) / (C_a RT) \quad (16)$$

Il rapporto di fugacità descrive la direzione del flusso netto tra l'atmosfera e la neve. Un rapporto di fugacità di 1 implica che gli HCHs nella neve e nell'aria sono all'equilibrio ($f_s = f_a$).

Sebbene il flusso netto sia zero, gli HCHs vengono continuamente scambiati alla stessa velocità tra l'aria e la neve.

In generale vale:

- **FR > 1** indica un flusso positivo e una prevalenza del processo di volatilizzazione.
- **FR < 1** corrisponde ad un flusso negativo e quindi ad un processo di adsorbimento.

La costante di Henry (H) è un parametro importante nella descrizione degli equilibri di ripartizione di composti organici gassosi (e quindi anche degli HCHs) tra l'aria e la neve. Sono stati effettuati molti studi per la determinazione di questo parametro per α -HCH, β -HCH, γ -HCH in funzione della temperatura (Jantunen and Bidlemann, 2000; Kucklick et al., 1991; Altschuh et al., 1999).

In questo lavoro sono state utilizzate le formule ricavate più recentemente da Sahsuvar et al. (2003) che, per gli α -HCH e i γ -HCH, danno risultati simili a quelli ottenuti da Jantunen e Bidlemann (2000):

$$\text{Log } H_{\alpha} = 10,13 (\pm 0,29) - 3098 (\pm 84)/T \quad (17)$$

$$\text{Log } H_{\gamma} = 10,14 (\pm 0,55) - 3208 (\pm 161)/T \quad (18)$$

Conoscendo le concentrazioni degli α e γ -HCH in aria e nella neve, la temperatura al momento del campionamento e le costanti di Henry si può ricavare il rapporto di fugacità per entrambi i composti. Il valore ottenuto ci permetterà di capire se il processo predominante nella zona di campionamento è un processo di volatilizzazione o di adsorbimento degli inquinanti nella neve.

In figura 3.2.3 e in tabella 3.2.2 sono riportati i rapporti di fugacità calcolati per γ -HCH e α -HCH (quando presente) ed i loro andamenti nei campioni analizzati. Sono stati considerati solo i rapporti relativi ai primi cinque campioni in quanto gli ultimi campioni aria/neve non sono stati raccolti simultaneamente.

Tabella 3.2.2 - Rapporti di fugacità calcolati per i campioni analizzati

Campioni	C _{snow} *H	CaRT	FR
γ-HCH			
A1/N2	4786,22	35517,26	0,135
A2/N3	5316,46	22257,34	0,239
A3/N4	3748,00	60432,95	0,062
A4/N5	3500,42	35627,07	0,098
A5/N6	1313,00	55568,24	0,024
α-HCH			
A1/N2	-	-	-
A2/N3	-	-	-
A3/N4	1522,62	8733,86	0,17
A4/N5	1318,34	9234,94	0,14
A5/N6	323,20	10406,80	0,031

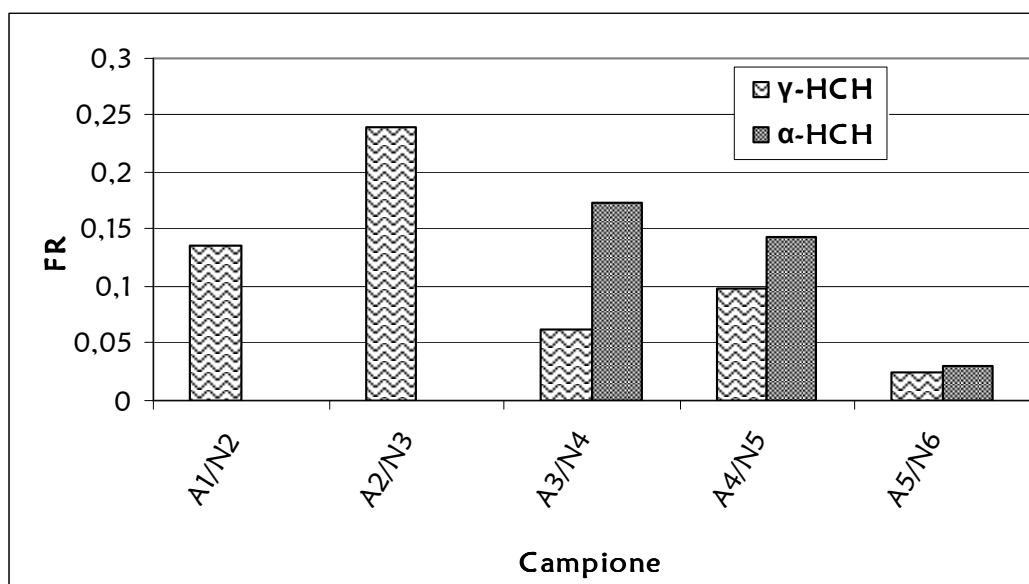


Figura 3.2.3- Rapporti di fugacità.

I rapporti di fugacità relativi al γ-HCH sono bassi e tutti minori di 1 (0.013 / 0.24) così come quelli di α (0,031 / 0,17). Questo indica un flusso negativo ed un

predominante processo di adsorbimento degli inquinanti sul manto nevoso. I valori calcolati sono inferiori a quanto ottenuto per campioni relativi a zone più remote (Artide ed Antartide) ma ciò può essere dovuto ad una più bassa latitudine del sito di campionamento da noi preso in esame. La riemissione di HCHs dalla neve all'atmosfera sembra trascurabile alle temperature in cui sono stati effettuati i campionamenti.

3.3 - DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA) NEI CAMPIONI DI ARIA E DI NEVE

In figura 3.3.1 sono riportati i valori di concentrazione determinati nei campioni di acqua e neve. Nei campioni di neve sono stati determinati IPA con 3-7 anelli aromatici; fenantrene, fluorantene, pirene e benzo(e)pirene sono risultati essere i composti mediamente più abbondanti. Dai dati riportati in tabella 3.3.1a si nota come le concentrazioni determinate per i campioni di neve siano in linea con quanto trovato in uno studio analogo condotto in zone alpine (Carrera et al., 2001).

Tabella 3.3.1- *Confronto delle concentrazioni di IPA determinate in questo studio con altre ricerche condotte in ambienti montani e montani remoti.*

Anno	Area di campionamento	Campione	Concentrazioni determinate	Bibliografia
1991 - 1992	Minneapolis (Minnesota)	aria*	11,5 ng/mc (prima della nevicata) 3,10 ng/mc (dopo la nevicata)	Franz et al., 1998
		neve*	17580 - 477 ng/L	
1997 -1998	Jöri	neve	16	Carrera et al., 2001
	Gressenkölle	neve	17	
	Redò	neve	5,60	
	Starolensnianke	neve	81	
	Ovre Neadalsvatn	neve	25 - 33	
1997 -1998	Gressenkölle	aria*	2,00 - 3,0 ng/mc	Fernandez et al., 2003
	Redò	aria*	1,3 - 2,6 ng/mc	
	Ovre Neadalsvatn	aria*	2,0- 3,7 ng/mc	
2002	Punta Indren	neve	31,4 ng/L	Herbert et al., 2004
2002-2003	Artico	fase vapore	113 - 516 pg/mc	Hung et al.,2005
	Artico	fase particolato	38 - 392 pg/mc	
2006	Grenoble	neve	2,2 - 19,2 ng/L	Questo studio
2006	Grenoble	aria*	0,273-1,047 ng/mc	
*fase particolata + fase gassosa e fase particolata + fase acquosa				

Anche i campioni di aria hanno mostrato concentrazioni non molto elevate e dello stesso ordine di grandezza ma più bassi di quanto trovato da Fernandez et al. (2003) in siti alpini simili a quello preso in esame in questo studio; questo può essere legato al fatto che, nella maggior parte dei casi, i campioni di aria sono stati raccolti in un periodo immediatamente successivo a precipitazioni nevose.

La distribuzione di IPA nei campioni di aria risulta differente, si osservano, infatti, concentrazioni estremamente basse per IPA a più elevato peso molecolare (benzo(a)pirene, perilene, indeno(1,2,3-c,d)pirene, dibenzo(a,h)antracene, benzo(g,h,i)perilene) .

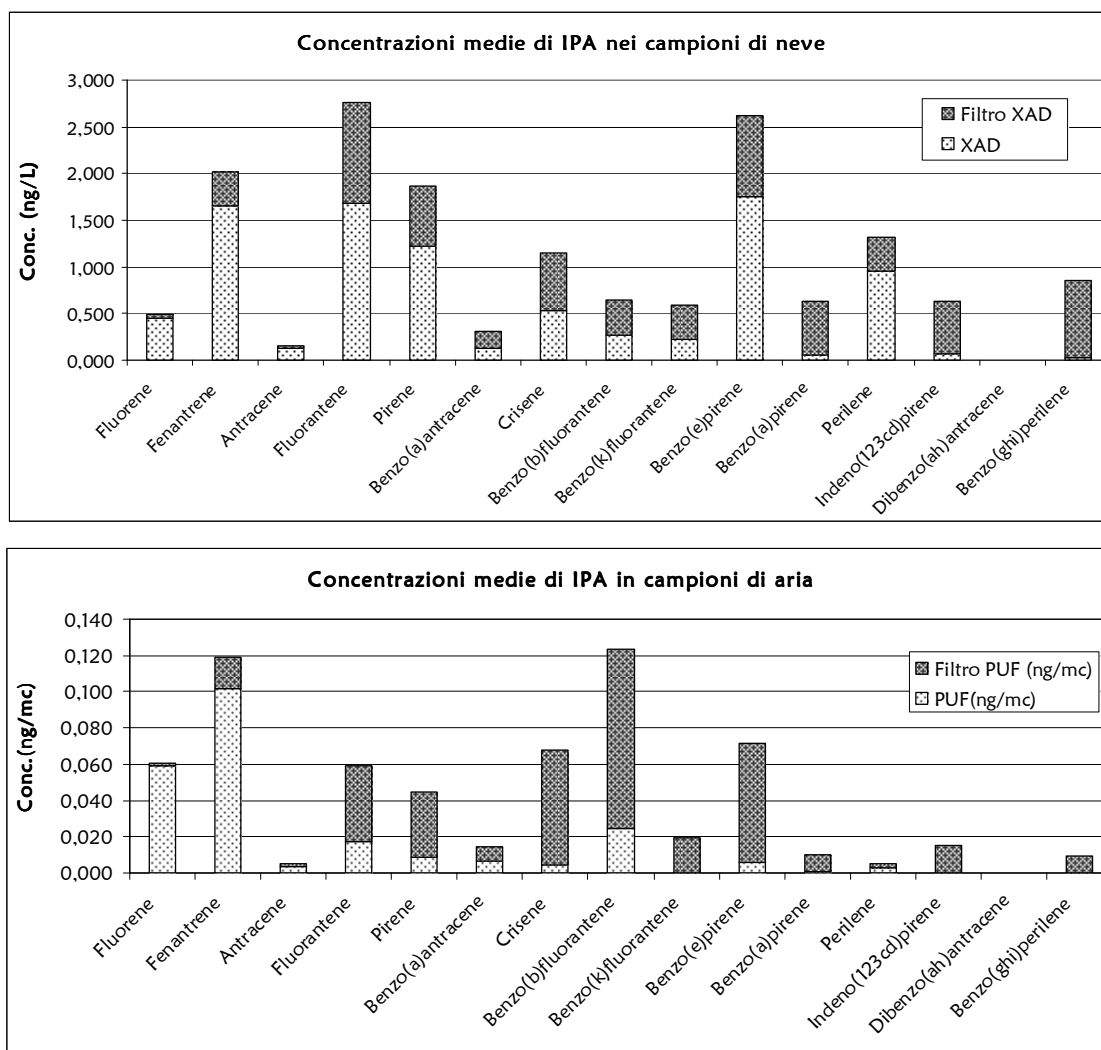


Figura 3.3.1– Concentrazioni medie degli IPA determinati

I valori di concentrazione di IPA totali determinati variano tra 35,039 e 0,377 ng/L per quanto riguarda i campioni di neve e tra 0,451 e 0,019 ng/mc per quanto riguarda i campioni di aria.

Sono stati valutati i rapporti diagnostici esistenti tra i singoli IPA, al fine di poter avere un'indicazione sulle loro sorgente. L'analisi di tali rapporti indica la combustione di biomasse come probabile sorgente ($\text{indeno}(1,2,3) \text{ pirene} / (\text{indeno} \text{ pirene} + \text{benzo}(g,h,i) \text{perilene}) > 0,56$ (Grimmer et al., 1983); tale ipotesi è avvalorata sia da un alto valore del rapporto tra gli IPA dovuti a sorgenti di combustione stazionarie e IPA totali (CPAH/TPAH; circa 0,8) (Cogou et al., 1996; Cincinelli et al., 2007) sia dal fatto che gli IPA a concentrazione più alta siano fluorantene, fenantrene, crisene e pirene, tipici traccianti della pirolisi di combustibili fossili quali il carbone. Un tale risultato non stupisce in quanto nelle

vallate ai piedi di Col de Port gli abitanti fanno largo uso di stufe a legna, a carbone e di caminetti per potersi riscaldare nei mesi invernali. Il rapporto esistente tra benzo-e-pirene e benzo-a-pirene nei campioni atmosferici risulta mediamente di poco superiore a 0,5 ad indicare emissioni recenti; tale rapporto risente infatti della forte reattività in atmosfera del benzo-a-pirene che si decompone facilmente per effetto della luce e di agenti ossidanti (Gimmer et al., 1983; Bi et al, 2003).

Dai dati mostrati in figura 3.3.2 è possibile notare come a valori elevati della concentrazione di IPA totali nei campioni di neve corrispondono valori bassi nei campioni di aria e viceversa; un tale comportamento riflette a pieno quanto osservato per gli HCHs e conferma, anche per questa classe d'inquinanti, un notevole effetto scavenging degli inquinanti stessi ad opera della neve. Infatti, la neve ed il ghiaccio influenzano notevolmente la deposizione ed il destino degli inquinanti organici nelle regioni fredde; in particolare i fiocchi di neve fresca, a causa della loro porosità, hanno un effetto scavenging anche maggiore della pioggia (Franz et al., 1998). Di particolare significatività per poter valutare l'effetto scavenging della neve sono i risultati relativi ai campioni prelevati nella prima parte dei campionamenti ossia immediatamente dopo eventi di nevicata.

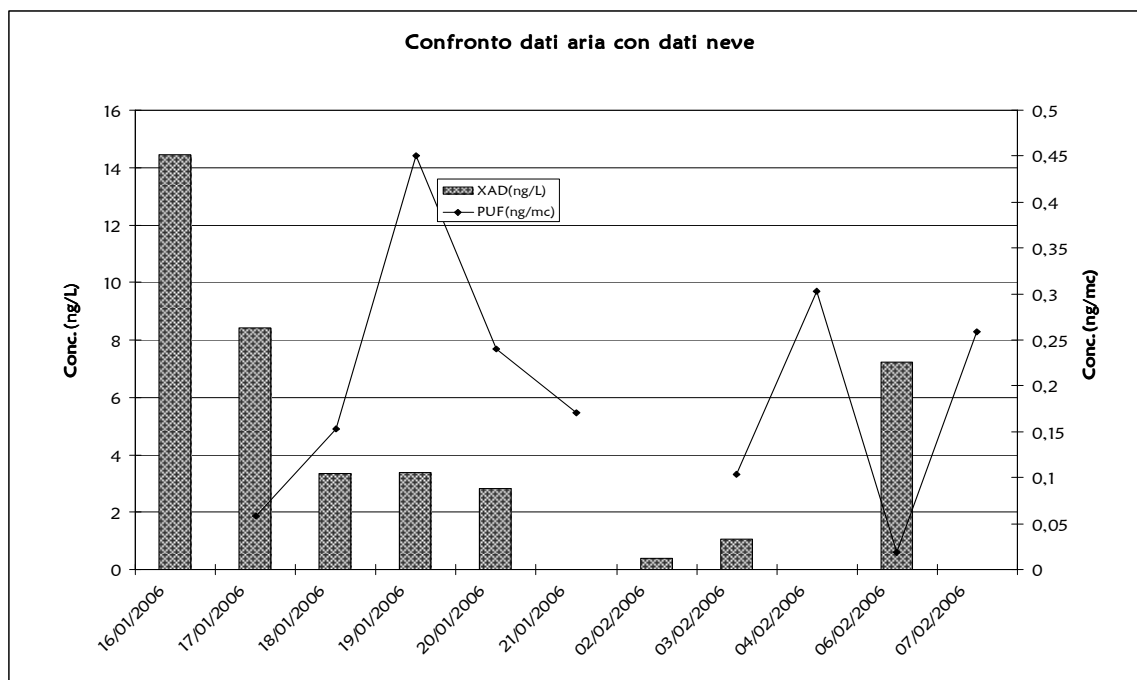


Figura 3.3.2 - Confronto tra le concentrazioni medie di IPA totali determinate nelle due matrici analizzate

In figura 3.3.3 è riportata la correlazione esistente tra la concentrazione degli IPA totali determinati nei campioni di neve analizzati e la superficie specifica della neve; dal grafico si nota una forte relazione tra le due grandezze misurate ad indicare come la concentrazione di questi inquinanti sia fortemente legata alla superficie specifica della neve, infatti all'aumentare della SSA aumenta anche la concentrazione degli inquinanti adsorbiti sulla superficie del manto nevoso. Hanno mostrato una maggiore correlazione con la SSA i composti con un numero maggiore di anelli aromatici; gli IPA meno pesanti infatti, essendo più volatili, sono soggetti in misura maggiore a fenomeni di evaporazione e ricondensazione, quindi molti più parametri influiscono sulla loro distribuzione e l'effetto scavenging, in questo caso, risulta meno importante.

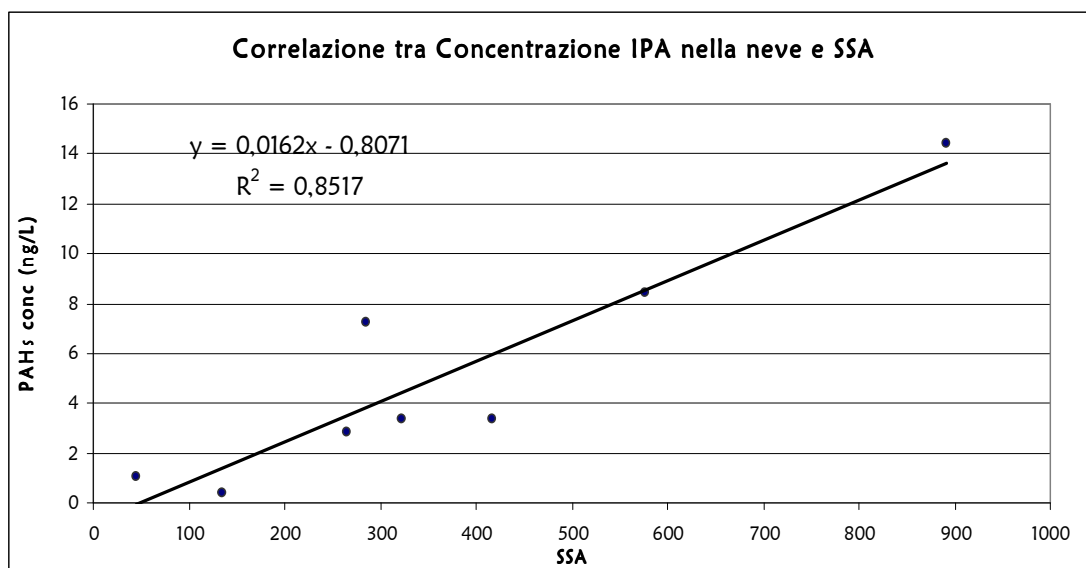


Figura 3.3.3 - Correlazione tra SSA e concentrazione di IPA totali nei campioni di neve analizzati

3.4 - DETERMINAZIONE DI CONTAMINANTI EMERGENTI: POLIBROMODIFENILETERI (PBDEs)

In figura 3.4.1 sono riportate le concentrazioni dei congeneri dei PBDE determinate sia nei campioni di neve che di aria. I valori variavano tra 1,64 e $2,85 \cdot 10^3$ pg/L per i campioni di neve e 1,02 e 13,8 pg/mc per i campioni di aria.

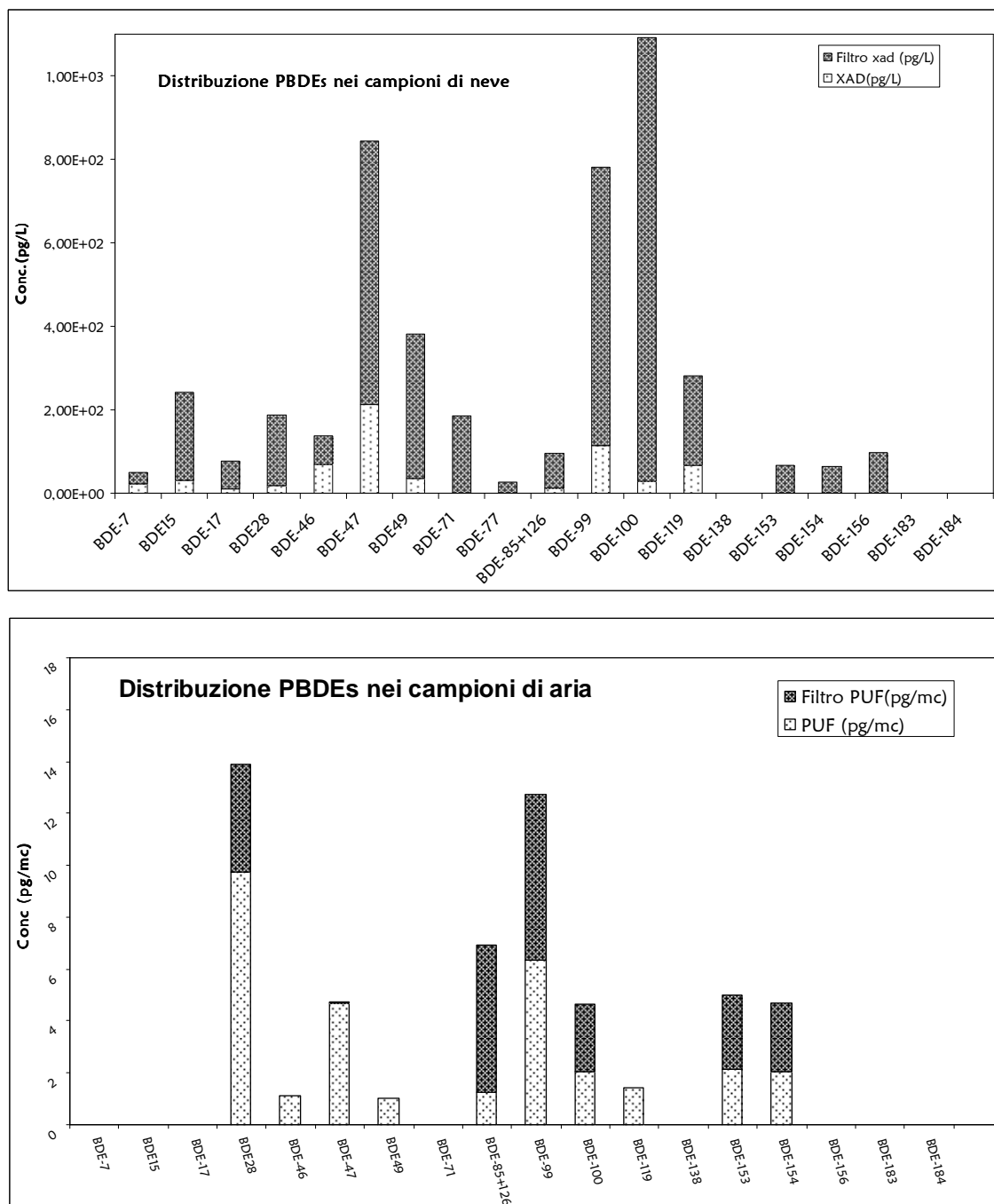


Figura 3.4.1 – *Concentrazione media dei congeneri nei campioni di neve e aria.*

Come si può notare dai dati mostrati in figura 3.4.1 le concentrazioni sono, in generale, decisamente più elevate nella fase particolata rispetto a quella acquosa per i campioni di neve; un tale risultato non stupisce in quanto è in pieno accordo con le proprietà chimico fisiche di questa classe di composti (vedi paragrafo 1.4). Nel caso dei campioni atmosferici si nota, invece, che i congeneri a più basso grado di bromurazione risultano molto più abbondanti nella fase

gassosa; comunque la fase particolata non è molto ricca e ciò può essere legato al fatto che la quantità di particolato raccolto è risultata piuttosto esigua.

Le precipitazioni nevose sono la via principale tramite cui gli inquinanti arrivano negli ecosistemi remoti ad elevata altitudine. I campioni di neve sono, dunque, molto più abbondanti di inquinanti rispetto a quelli atmosferici e un tale comportamento è particolarmente esaltato successivamente ad una precipitazione nevosa (dopo tali eventi, infatti, sono stati registrati i livelli di concentrazione più elevati) a conferma dell'elevato effetto scavenging della neve nei confronti degli inquinanti e della capacità di questo mezzo di immagazzinarli (Law et al., 2006; Mast et al., 2006).

L'atmosfera è considerata un importante mezzo di trasporto dei contaminanti dai punti sorgente a regioni più remote in un periodo di tempo relativamente piccolo (Wania, 2003). L'aria riflette, infatti, il cambiamento globale delle emissioni dei composti organici più rapidamente di qualsiasi altro mezzo (Li e Biedleman, 2003; Su et al., 2007). Per quanto riguarda i campioni atmosferici sono stati registrati dei livelli di concentrazione particolarmente elevati nei campioni del 19 gennaio, prelevato dopo tre giorni di nevicate, ed del 6 febbraio, relativo ad una giornata molto ventosa. Le condizioni atmosferiche puntuali avrebbero dovuto favorire, in particolare nel caso del campione del 19 gennaio, concentrazioni atmosferiche non molto elevate per questa classe di inquinanti. Andando a valutare le retrotraiettorie delle masse d'aria presenti nei giorni di campionamento mediante il modello HYSPLIT il 19 gennaio ed il 6 febbraio è stata notata l'incursione di masse d'aria provenienti dal nord Europa vicino all'Inghilterra (figura 3.4.2) che, insieme alla Germania, è da anni il maggior produttore e utilizzatore di PBDE in Europa (Law et al., 2006); per cui valori elevati di concentrazione sono attribuibili principalmente a fenomeni di trasporto atmosferico.

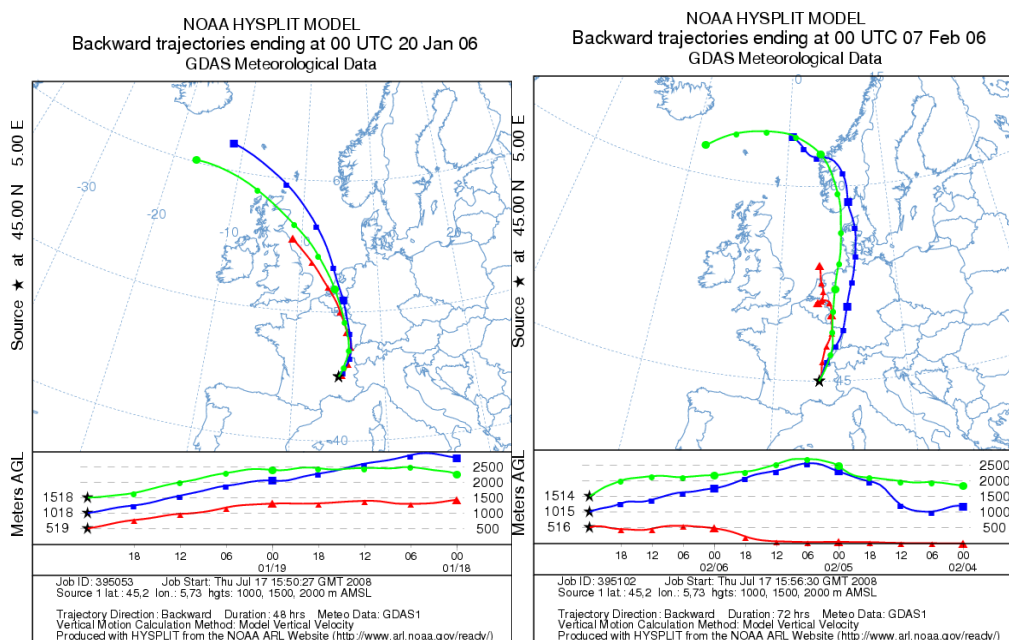


Figura 3.4.2- *Back-trajectories delle masse d'aria per i giorni 19 gennaio e 6 febbraio.*

I composti predominanti nei campioni analizzati sono risultati essere BDE-28 , -47, -99 e -100 ovvero i principali costituenti della miscela penta; la determinazione, anche in concentrazioni piuttosto consistenti, di questi composti riflette il largo utilizzo che ne è stato fatto fino al 2004 quando è stata bandita la sua produzione e uso ed è stata sostituita con al miscela deca-BDE, il cui principale costituente è il BDE-209. La presenza in concentrazioni discrete di questi composti può essere legato al fatto che le misure restrittive adottate sono molto recenti e le possibili fonti di rilascio ambientali (materiale elettronico, materiale tessile, etc. vedi paragrafo 1.4) sono tutt' oggi presenti e continueranno ancora per molti anni ad essere una sorgente attiva di questi composti. Inoltre il BDE-209, in particolari condizioni ambientali, può essere esso stesso una sorgente aggiuntiva di altri BDE a minor grado di bromurazione che vengono generati attraverso processi degradativi sia fotolitici che termici (Eriksoon et al., 2001; Soderstrom et al., 2004; Gouin et al., 2006, Gerecke et al.,2008).

Per quanto riguarda le concentrazioni di BDE-209 queste variano tra 33 e 178 pg/L nei campioni di neve e tra 3 e 10pg/mc nei campioni atmosferici.

Anche in questo caso, come già osservato per gli altri PBDE, si nota una preferenza di questo composto a ripartirsi nella fase particolata, infatti i campioni

di filtro risultano di gran lunga superiori sia alla fase disciolta che alla fase gassosa.

Le concentrazioni di più elevate nei campioni di neve confermano, ancora una volta, l'elevato effetto scavenging che questo mezzo opera nei confronti di tutti gli inquinanti.

Il BDE-209 ha mostrato una relazione di tipo polinomiale con la SSA della neve con un ottimo coefficiente di correlazione mentre non è stata osservata alcuna relazione particolare con la temperatura del manto misurata al momento del campionamento (figura 3.4.3). Un andamento così particolare del BDE-209 rispetto alla SSA potrebbe essere legato alle caratteristiche di questo composto. Come già osservato in precedenza, il BDE-209 tende a degradarsi per dare composti a grado di bromurazione inferiore così come la SSA tende a variare con il mutare del metamorfismo della neve quindi un tale comportamento farebbe ipotizzare che ci siano alcune condizioni ambientali (non uno in particolare) comuni che regolino sia la degradazione del BDE-209 che la variazione del metamorfismo e, conseguentemente, della SSA (per esempio: tempo, umidità, intensità della radiazione solare).

Per quanto riguarda i campioni atmosferici non si nota alcuna dipendenza, né lineare né di altro tipo, con la temperatura atmosferica registrata durante il campionamento.

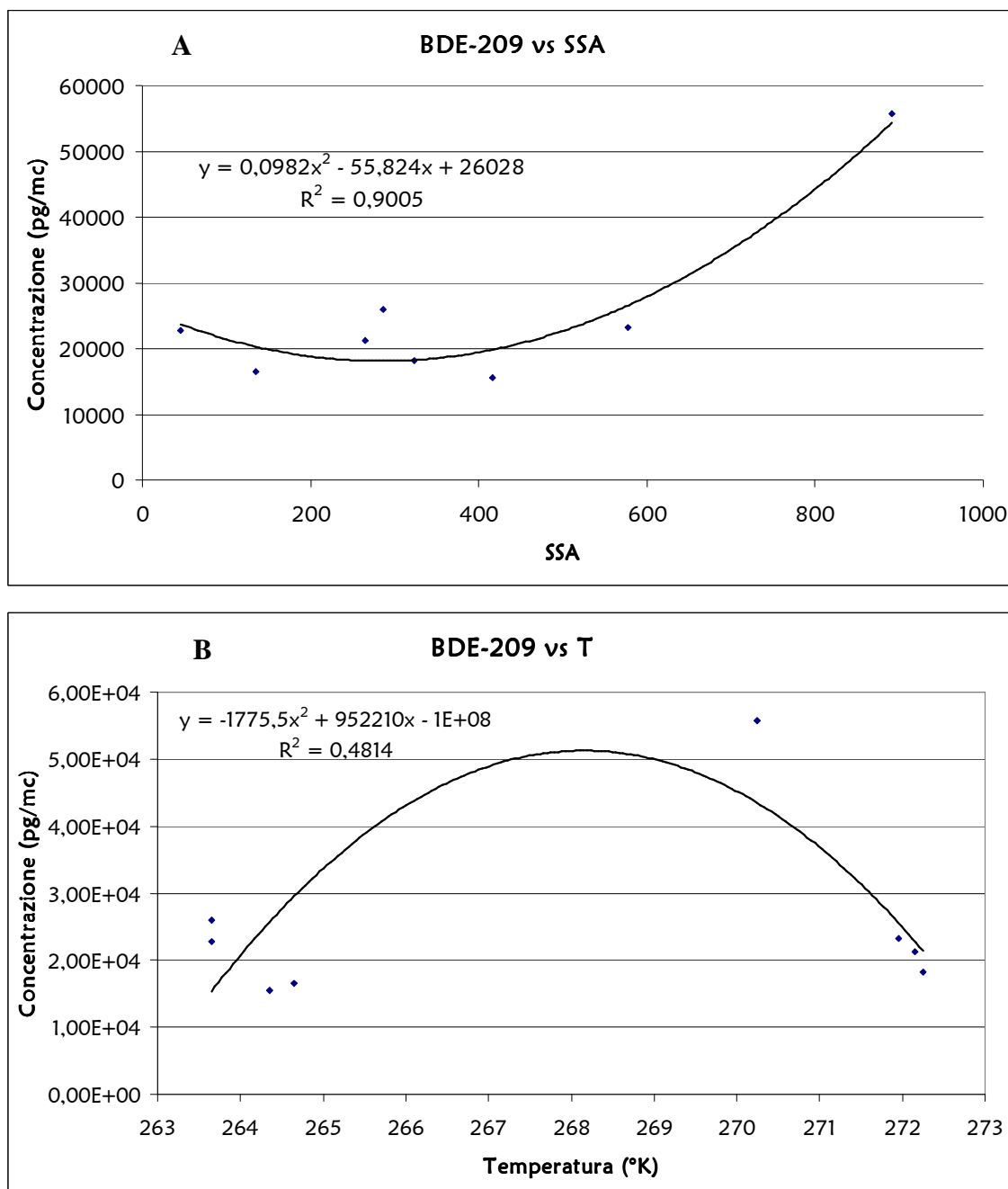


Figura 3.4.3- *Relazione tra la concentrazione di BDE-209 e: a) SSA; b) Temperatura del manto nevoso*

Non sono molti i dati relativi alle concentrazioni di PBDE in campioni di aria e neve prelevati in aree montane. Gli studi su questa classe di composti si stanno concentrando in questi ultimi anni in quanto, precedentemente, tali composti non erano stati considerati dannosi per l'ambiente e per l'uomo; risulta, dunque, difficile poter confrontare quanto da noi determinato con studi effettuati da altri gruppi di ricerca a causa di una scarsa o assente disponibilità di dati.

Tabella 3.4.1- Concentrazione(pg/mc) dei BDE in campioni di aria

Campione	Provenienza	BDE-47	BDE-99	BDE-100	Somma BDE	BDE-209	Bibliografia
Aria	Ammarnäs	6,3	1,6	0,4	8,3	nd	Bergander et al.,1995; De Wit 2000
Aria	Hoburgen	0,7	0,35	0,07	1,1	nd	Bergander et al.,1995; De Wit 2000
Aria	Stoke Ferry,UK	4,7-50	5,5-13	1,1-3,9	6,7-58	nd	Petersen et al.,1999
Aria	Dunai island, Russia				1,0 - 8,0	nd	De Wit et al.,2006
Aria	Alert, Canada (1994-1995)	64	128	2,8	240	nd	De Wit et al.,2006
Aria	Alert, Canada (2000-2001)				4	nd	De Wit et al.,2006
Aria	Svalbard (2002)	< 6,3	< 1,9	< 9,9	11	nd	De Wit et al.,2006
Aria	Grenoble (2006)	4,7	12	4,6	17,3	7,5	

E', comunque, evidente che i congeneri dominanti determinati nei campioni analizzati siano sempre i BDE- 47, -99, -100 (vedi tabella 3.4.1) e che i valori da noi determinati nella sola fase gassosa si accordano perfettamente con quanto trovato in altri studi per lo stesso tipo di campioni. I dati di letteratura relativi ad aree remote si riferiscono a studi effettuati prevalentemente in Artico, ossia in un'area prevalentemente soggetta al frazionamento latitudinale e più remota rispetto all'area da noi presa in esame. Tali studi non riportano dati relativi al BDE209 che nei nostri campioni atmosferici è risultato in concentrazioni paragonabili se non superiori agli altri congeneri citati in tabella. I dati di letteratura sono relativi a campioni antecedenti alla messa al bando della miscela penta ad opera della comunità internazionale ed è plausibile, dunque, che in tali campioni non siano stati evidenziati livelli di concentrazione evidenti per questo inquinante.

CAPITOLO 4

CONCENTRAZIONI DI POPs IN
CAMPIONI DI ACQUA, ARIA E BIOTA
PRELEVATI IN ANTARTIDE

4. CONCENTRAZIONI DI POPs IN CAMPIONI DI ACQUA, ARIA E BIOTA PRELEVATI IN ANTARTIDE

4.1. Campioni di acqua di mare

I POPs sono distribuiti negli ambienti oceanici conseguentemente a processi di deposizione atmosferica e/o diretta introduzione nei sistemi acquatici.

I processi biogeochimici oceanici possono giocare un ruolo cruciale nel controllo delle dinamiche globali e nella capacità degli oceani di conservare e rilasciare i POPs; le variabili fisiche e chimiche che regolano la capacità degli oceani di trattenere questi inquinanti sono molteplici e hanno una vasta variabilità spaziale e temporale. In particolare la temperatura, il fitoplancton e i mescolamenti oceanici a varie profondità influenzano la presenza e i processi di trasporto negli oceani e il trasferimento tra questi e l'atmosfera. Il destino dei POPs nelle acque costiere è inoltre influenzato da altri fattori come, ad esempio, il contributo di input dovuto alle acque di fiume o allo scioglimento di ghiacciai che, talvolta, possono superare il contributo dovuto alle deposizioni atmosferiche. Inoltre, per la maggior parte dei POPs, le concentrazioni atmosferiche sopra le acque costiere sono molto più alte rispetto a quelle sopra le acque oceaniche, conseguenza anche del fatto che le prime contribuiscono maggiormente al rilascio di questi contaminanti in atmosfera mediante processi di volatilizzazione.

4.1.1. Esaclorobenzene (HCB)

I valori di concentrazioni di esaclorobenzene trovati nei campioni prelevati durante la Campagna Oceanografica nel Mare di Ross (vedi Tabella 4.4.1.) e presso la zona costiera della base italiana Mario Zucchelli, variano rispettivamente tra 1,71 e 16,24 pg/L, con una media di $5,55 \pm 4,27$ pg/L, e tra 6,11 e 13,35pg/L con una media di $9,70 \pm 3,53$ pg/L (vedi tabella 4.1.1).

Tabella 4.1.1- Valori dell' HCB relativi ai campioni acqua di mare prelevati durante la Campagna Oceanografica e relativi ai campioni di acqua di mare prelevati lungo la costa vicino alla base italiana "Mario Zucchelli"

Campioni prelevati durante la campagna oceanografica							
Campione	1	2	3	4	5	6	7
Concentrazione(pg/L)	3,00	10,24	4,83	3,88	3,58	6,09	1,85
Campione	8	9	10	11	12	13	14
Concentrazione(pg/L)	1,78	1,72	2,86	3,38	2,88	14,05	7,40
Campione	15	16	17	18	19	20	21
Concentrazione(pg/L)	16,24	8,37	3,75	2,29	12,02	4,61	1,89
Valore medio	Dev.Std.	Min	Max	LOD			
5,55	4,27	1,71	16,24	1,30			
Campioni prelevati lungo la costa di BTN							
Campione	22/11/2003	28/11/2003	22/12/2003	26/01/2004	Valore medio	Dev.Std.	
Concentrazione(pg/L)	13,35	12,02	7,30	6,11	9,70	3,53	

Dati di letteratura confermano che le concentrazioni di HCB in campioni di acqua di mare sono generalmente basse, con un range compreso tra 700 pg/L, determinati nella German Bight nel Mare del Nord, e 2 pg/L, nell'Oceano Atlantico del Sud (Barber et al, 2005). I livelli di concentrazione diminuiscono sensibilmente con la profondità ad indicare probabili input di acque di fiumi o scambi di acqua di mare superficiale con acqua proveniente da mari del Nord Atlantico e di Bering (Hargrave et al.,1988). Comunque, nonostante le concentrazioni di HCB siano basse e i volumi delle acque oceaniche siano molto grandi, gli oceani costituiscono un importante riserva per l'HCB.

Assumendo che l'aria e la superficie dell'acqua siano all'equilibrio, la concentrazione di HCB nelle acque superficiali (C_w) può essere stimata dalla concentrazione dell'HCB in atmosfera (C_a) usando la costante K_{aw} secondo l'equazione:

$$C_w = C_a/K_{aw}$$

Utilizzando la K_{aw} corretta per la temperatura (Ten Hulscher et al., 1992), le C_a note per l'emisfero Sud e Nord e considerando una T media della acque superficiali oceaniche di 17 °C, le concentrazioni di HCB calcolate, di 12 pg/L per l'emisfero Nord e di 2,3 pg/L per l'emisfero Sud, sono in buon accordo con i valori sperimentali ottenuti.

Sono stati condotti studi sulla presenza di HCB nel microstrato superficiale (5 mm) e nella colonna d'acqua (3 m profondità) vicino alla costa nella parte ovest del mare di Wadden (Booij e Van Drooge, 2001). Dai risultati ottenuti non sono emerse differenze significative tra le concentrazioni determinate nei due casi a suggerire una buona miscelazione di HCB nelle acque superficiali dell'oceano; lo strato ben miscelato continua fino a 100 m di profondità (Handbook,1980).

Sono presenti, invece, pochi dati relativi a concentrazioni di HCB al di sotto dello strato di mescolamento; i risultati ottenuti durante una campagna oceanografica nel 1998 mostravano concentrazioni di HCB comprese tra 4.3-7.7

pg/L nell'emisfero Nord e 2.2-2.4 pg/L nell'emisfero Sud, suggerendo che la distribuzione globale di HCB potrebbe essere limitata da mescolamenti tra i due emisferi. Basse concentrazioni di esaclorobenzene in acqua di mare potrebbero essere anche imputate a lenti processi fotolitici che avvengono in acqua e che, lentamente (tempo di emivita di circa 70 giorni), potrebbero rimuoverlo (Mill and Haag, 1986). L'HCB in soluzione acquosa può essere trasformato in pentaclorofenolo il quale, a sua volta, tende a degradarsi ulteriormente. Tuttavia, l'HCB nella colonna d'acqua può rapidamente adsorbirsi su materiale particolato o biota, rendendolo così non disponibile ai processi di fotolisi (Schauerte et al, 1982). Dunque, l'idrolisi non è considerato un importante processo che regola il destino dell'HCB in acqua di mare.

Le concentrazioni di HCB che sono state misurate in Antartide da Dickhut et al. (2005) e in questo studio, sono risultate superiori, anche di un ordine di grandezza, ai valori relativi agli isomeri dell' esacloricicloesano (HCH). Questa differenza di concentrazione potrebbe essere legata alle proprietà chimico-fisiche dell'HCB, che, pur presentando bassa solubilità in acqua, è caratterizzato da una maggior volatilità e resistenza al break-down rispetto agli HCHs. Queste caratteristiche gli permettono di essere soggetto ad un maggiore trasporto atmosferico a lungo raggio e, di conseguenza, ad una maggiore deposizione alle alte latitudini.

4.1.2. Esaclorocicloesani (HCHs)

Gli esaclorocicloesani negli oceani possono essere soggetti a vari processi di rimozione: volatilizzazione, fotolisi, sedimentazione, idrolisi e degradazione microbica. I primi due processi sono operativi nella parte superiore, la sedimentazione e l'idrolisi sono invece processi lenti che richiedono anche decine di anni, e riguardano tutta la colonna d'acqua e gli strati di mescolamento. La degradazione microbica è considerato il processo principale tra i meccanismi di rimozione degli HCHs in acqua. I prodotti di degradazione più frequentemente trovati sono il γ -pentaclorocicloesene, l'esa-, il penta-, il tetra- e il tri-clorobenzene, il penta e il tetra-clorofenolo. Il tempo di emivita stimato per il lindano nei fiumi, laghi e nelle riserve d'acqua varia, rispettivamente, tra 3-30 giorni, 30-300 giorni e <300 giorni (Zoetemann et al,1980) a seconda delle condizioni ambientali. Uno studio di Mackay e Leinonen del 1975 ha, invece, determinato per il tempo di emivita del lindano in acque marine superficiali un valore pari a 151 giorni; la scarsa idrosolubilità di questo composto ne favorisce l'assorbimento nella frazione organica del terreno per cui è stato valutato un tempo di emivita nei sedimenti di 90 giorni (Bintein and Devillers,1996).

Ad alte temperature i vari isomeri dell'HCH sono in parte degradati dai raggi UV (processo di dechlorurazione) in pentaclorocicloesene e tetraclorocicloesene.

Tuttavia, la persistenza di questi come di altri composti organoclorurati negli ambienti polari può essere giustificata sia con le basse temperature, che con la limitata attività biologica e la relativa bassa incidenza della luce solare (Wania e Mackay, 1993) che ne rallentano la degradazione.

In questo studio sono stati presi in esame in particolare 3 isomeri dell'esaclorocicloesano: l' α -HCH, il β -HCH e il γ -HCH. La scelta di questi tre specifici isomeri è legata al fatto che l' α -HCH è il componente principale delle miscele tecniche, il β -HCH è il congenere più stabile e quindi meno soggetto alla degradazione ambientale e il γ -HCH, noto come lindano, è l'unico isomero con capacità pesticida, per cui è venduto commercialmente anche come composto puro.

Tabella 4.1.2- Valori degli HCHs relativi ai campioni di acqua di mare prelevati durante la campagna oceanografica.

CAMPIONE	α -HCH pg/L	γ -HCH pg/L	β -HCH pg/L	Rapporto α/γ
1	0,65	0,83	<	0,78
2	0,76	1,17	<	0,64
3	1,85	4,37	<	0,42
4	0,96	1,57	<	0,61
5	1,47	3,57	<	0,41
6	0,61	1,11	0,10	0,54
7	0,89	2,26	0,16	0,39
8	0,96	1,356	<	0,71
9	0,94	1,23	<	0,76
10	0,88	1,37	<	0,64
11	1,53	2,48	<	0,62
12	1,05	1,81	<	0,58
13	1,25	2,96	0,60	0,42
14	0,56	1,05	<	0,54
15	1,46	2,60	<	0,56
16	1,77	3,51	<	0,50
17	1,42	2,69	<	0,53
18	0,38	0,86	<	0,44
19	0,86	1,88	0,36	0,45
20	1,38	4,18	<	0,33
21	0,99	1,83	<	0,54
Valore medio	1,08	2,13		0,54
Deviazione standard	0,40	1,08		0,12
Valore minimo	0,38	0,83		0,33
Valore massimo	1,85	4,37		0,78
LOD	0,04	0,52	0,06	

Le concentrazioni del β -HCH sono risultate molto basse (0,10 e lo 0,59 pg/L) e, spesso, nulle o comunque sotto il limite di sensibilità dello strumento (vedi tabella 4.1.2). La presenza del β -HCH in quantità così piccole rispetto agli isomeri α e γ ci indica che questo congenere potrebbe aver subito una forte degradazione; tuttavia, il processo di degradazione di questo composto è molto lento, per cui la sua immissione nell'ambiente è da attribuirsi a periodi precedenti e, per tale motivo, non si può pensare a contaminazioni recenti da miscele tecniche in questa zona dell' Antartide.

Le concentrazioni dell' α -HCH determinate nei campioni prelevati durante la campagna oceanografica condotta nel Mare di Ross variavano tra 0,37 e 1,85 pg/L, con una media di $1,07 \pm 0,40$ pg/L, mentre quelle del γ -HCH, molto più alte, tra 0,82 e 4,36 pg/L, con una media di $2,12 \pm 1,08$ pg/L.

Dati di letteratura mostrano un declino negli anni della concentrazione di α -HCH nell' Oceano Antartico. Questa tendenza è mostrata in maniera evidente da studi relativi agli anni '90 quando sono state determinate concentrazioni sempre inferiori a partire dai 18-43 pg/L nel 1989-1990 (Iwata et al. 1993), ai 6.7-15 pg/L nel 1990 (Schreitmiller and Ballschmiter 1995), ai 3.6-15 pg/L nel 1997 (Lakaschus et al. 2002), ai 5.1-28 pg/L nel 1997-1998 (Jantunen et al. 2004) ed infine ai 2.0- 9.6 pg/L nel 1999-2000 (Lakaschus et al. 2002). I risultati ottenuti in questo studio sono, quindi, in linea con questo trend in discesa (vedi figura 4.1.1 e tabelle 4.1.3 e 4.1.4).

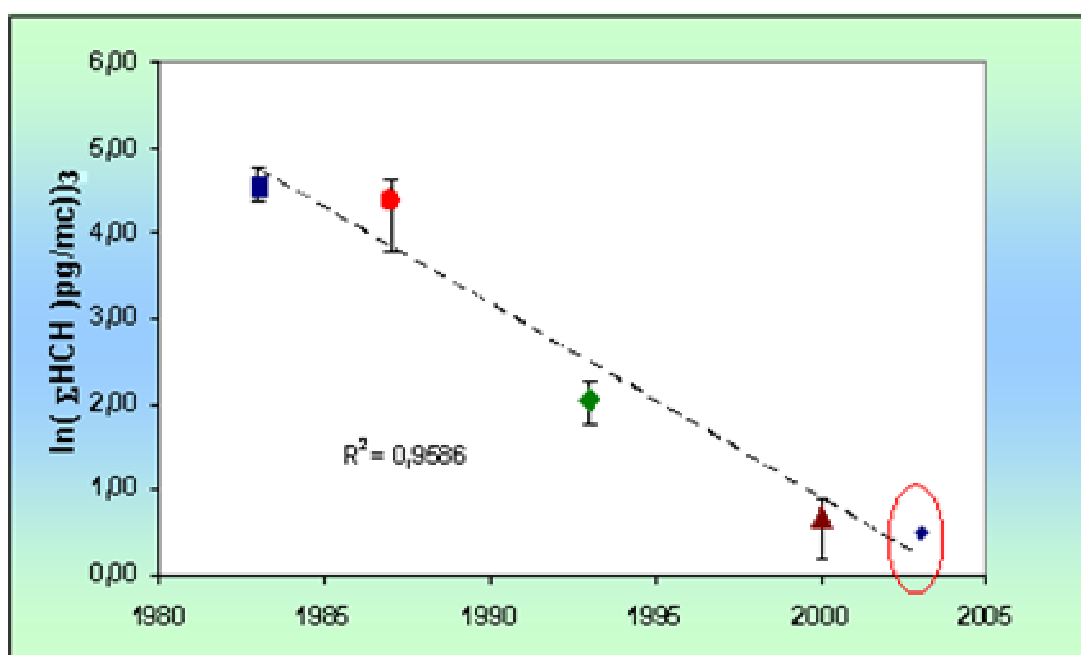


Figura 4.1.1- Andamento degli HCHs tra 1989 e il 2003; il risultati del presente studio sono evidenziati con la linea rossa.

La consistente diminuzione, negli ultimi 20 anni, dell' isomero α nell'ambiente è legata al fatto che la miscela tecnica è stata bandita in molti paesi industrializzati (i.e. Europa, Stati Uniti e Canada) in favore dell'utilizzo del lindano puro mentre

in alcune zone dell'Oceania ed Asia, entrambe le specie commerciali di lindano sono ancora oggi utilizzate.

Il range di concentrazione per α -HCH determinato, in altri studi, per acque Artiche e Subartiche varia tra 350 - 6000 pg/L (Harner et al, 1999; Jantunen and Bidleman, 1995, 1996 e 1998; Lakaschus et al, 2002; Li et al, 2002), e riflette l'uso storico della miscela tecnica molto più marcato nell'emisfero Nord.

Uno studio condotto tra il 1997 e il 1998 nella zona dell'Antartide che si affaccia sull'Africa ha evidenziato per l' α -HCH, in campioni prelevati a 20-80 metri di profondità, un range di concentrazione tra 5.7 e 34 pg/L e per campioni a 200 metri un range tra 3.5 e 4.4 pg/L (Jantunen et al., 2004). I campioni considerati in questa ricerca sono stati prelevati tutti a 20 m di profondità e mostrano valori di concentrazione molto più bassi di quelli sopra riportati, a conferma della diminuita presenza di questi inquinanti a livello globale.

Un decremento della concentrazione di lindano nelle acque superficiali si può evidenziare confrontando i dati ottenuti in questo studio con quanto riportato in letteratura per campioni di acqua di mare superficiale prelevati a Sable Island, nel Mar Baltico e nel Mare del Nord durante gli anni '90 (vedi tabella 4.1.3) e per campioni prelevati nell'emisfero sud tra il 1989 e il 2004 (vedi tabella 4.1.4).

Tabella 4.1.3- Livelli degli HCHs registrati durante gli anni '90

Area di campionamento	Concentrazione ($\mu\text{g/g}$)	Bibliografia
Estuari Francesi	5.0- 50	Marchand,1989
Estuario Scheldt	17-125	Van Zoest and van Eck,1991
Sable Island,Canada	1.2-2.1	Bidleman et al,1992
Mar Baltico e Mare del Nord	1.0-7.7	Hunerfuss et al,1992
Acque superficiali ,Francia	13.6-95.2	Bintein e Devillers,1996
Acque profonde, Francia	9.5-183.8	Bintein e Devillers,1996

Tabella 4.1.4- *Livelli degli HCHs registrati tra il 1989 e il 2004*

Anno	Area di campionamento	Range di concentrazioni (pg/L)	Bibliografia
1989-1990	Lato australiano	18-43	Iwata et al, 1993
1990	Lato africano	6.7-15	Schreitmiller and Ballschmiter, 1995
1997	Lato africano	3.6-15	Lakaschus et al. 2002
1997-1998	Lato africano	5.1-28	Jantunen et al. 2004
1999	Lato africano	2.0-9.6	Lakaschus et al. 2002
2001	Penisola Occidentale	1,65 - 4,54	Dickhut et al.2004
2003 - 2004	Mare Ross	0,65 - 1,53	Questo Studio

Le concentrazioni di α e γ -HCH determinati nei campioni di acqua di mare prelevati nella zona vicino alla base italiana “Mario Zucchelli” variavano rispettivamente tra 2.03 e 4.07 pg/l e da 5.94 a 8.79 pg/l (vedi tabella 4.1.5).

Tabella 4.1.5- *Valori degli HCHs relativi ai campioni di acqua di mare prelevati lungo nella zona costiera, vicino alla base italiana “Mario Zucchelli”*

Campione	α -HCH pg/L	γ -HCH pg/L
22 Novembre 2003	4,07	8,79
28 Novembre 2003	3,58	7,13
22 Dicembre 2003	2,03	6,60
26 Gennaio 2004	2,85	5,94

Le concentrazioni di questi composti nei campioni prelevati nella zona costiera risultano più elevate rispetto a quelle determinate in mare aperto durante la stessa spedizione. Tale risultato può essere legato al forte contributo dello scioglimento del pack intorno alla base che avviene in un periodo molto più lungo rispetto a quello del pack nel Mare di Ross, e coincide con il periodo di campionamento. I POPs, infatti, sono generalmente presenti sulla superficie dell’acqua in concentrazioni molto alte, per cui durante la formazione del pack-ice nel periodo autunnale potrebbero rimanere intrappolati nella formazione del ghiaccio ed essere, quindi, rilasciati solo in un secondo momento, durante lo scioglimento del pack nel periodo estivo. Tuttavia, i valori ottenuti in questo studio sono di gran lunga inferiori a quanto riportato in letteratura per campioni analoghi come evidenziato nelle tabella 4.1.4.

Un parametro molto importante da valutare per poter risalire alle sorgenti di questi inquinanti, al loro trasporto e distribuzione globale è il rapporto tra le concentrazioni dell' isomero α e γ in campioni atmosferici. L'atmosfera è la principale via di trasporto degli esaclorocicloesani poichè, come è stato più volte osservato, tali composti sono caratterizzati da elevata volatilità e bassa affinità per il particolato. Tuttavia, gli HCHs sono in continuo scambio aria-acqua, in accordo con il modello della distribuzione globale, pertanto è plausibile estendere il rapporto α/γ anche ai campioni di acqua per avere maggiori informazioni sulla loro distribuzione.

Il rapporto α/γ nei campioni analizzati varia tra 0,41 e 0,78, valori attesi dal confronto con i dati di letteratura; nell'Emisfero Sud il valore di tale rapporto è generalmente <1 , ad indicare una predominanza dell' isomero gamma, legato all'ancora rilevante utilizzo di lindano che ancora in molti paesi dell'Emisfero Sud come, ad esempio, la Nuova Zelanda.

E' stata, inoltre, verificata l'assenza di correlazione tra latitudine e la concentrazione dei due isomeri di HCH. Un tale risultato è probabilmente dovuto al fatto che il transetto di campionamento è troppo piccolo per verificare la distribuzione degli inquinanti a lungo raggio, infatti per avere un risultato significativo i campioni avrebbero dovuto essere prelevati a tutte le latitudini. Sebbene durante la campagna oceanografica condotta da Jantunen del 2004 siano stati prelevati campioni lungo un transetto più ampio (tra il 42° e il 65° parallelo), è stato possibile solo evidenziare che le concentrazioni massime di α e γ -HCH sono tra il 47° e il 52° parallelo e decrescono man mano che ci si avvicina all' Antartide. Il rapporto tra i due isomeri è molto basso e subisce piccole oscillazioni, indipendentemente dalla latitudine.

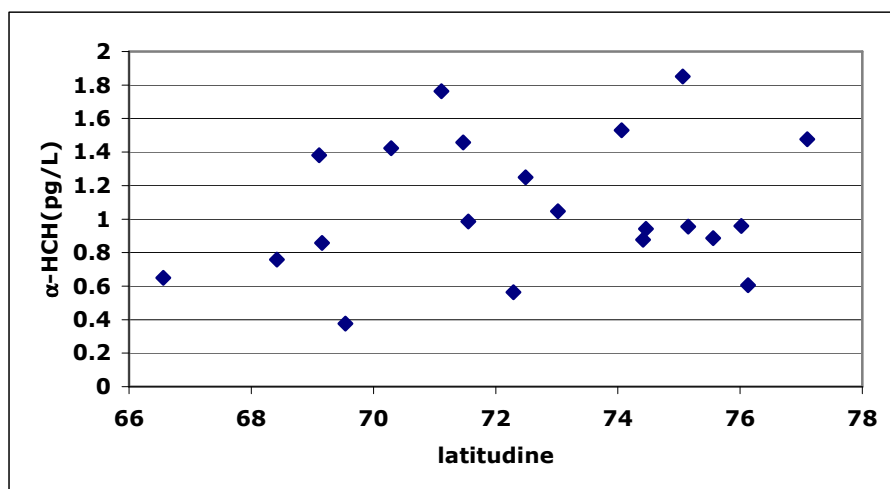


Figura 4.1.2- Andamento della concentrazione di α -HCH rispetto alle variazioni latitudinali

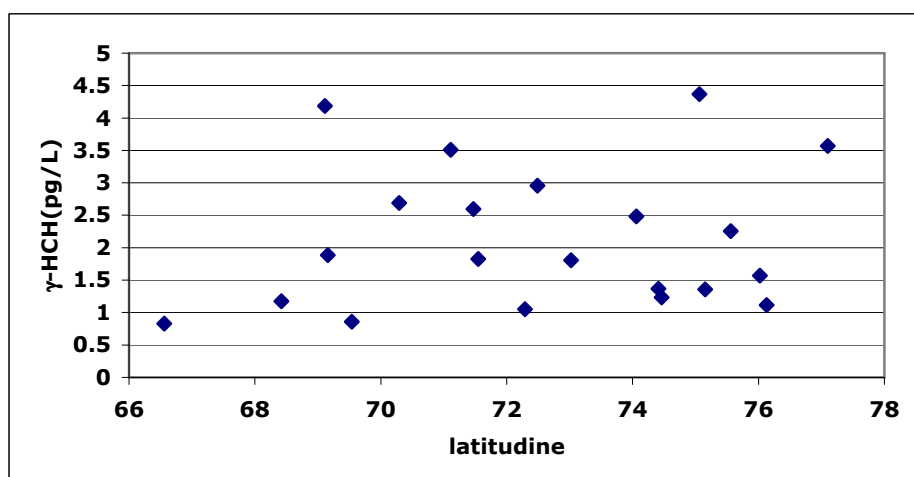


Figura 4.1.3- Andamento della concentrazione di γ -HCH rispetto alle variazioni latitudinali

Gli HCHs potrebbero venire rilasciati indirettamente nelle acque superficiali antartiche da un rilascio locale in atmosfera seguito da deposizione gassosa o, successivamente, a causa dello scioglimento stagionale del ghiaccio marino.

La concentrazione del γ -HCH sembra, infatti, direttamente correlata alla temperatura dell'acqua di mare (vedi figura 4.1.4). E' probabile che il lindano, un pesticida ancora utilizzato, venga accumulato nel ghiaccio marino e nella neve durante i mesi invernali e rilasciato, successivamente, nell'acqua di mare durante

il periodo di scioglimento dei ghiacci (mesi estivi e primaverili), come già osservato da Dickhut *et al.*, 2005.

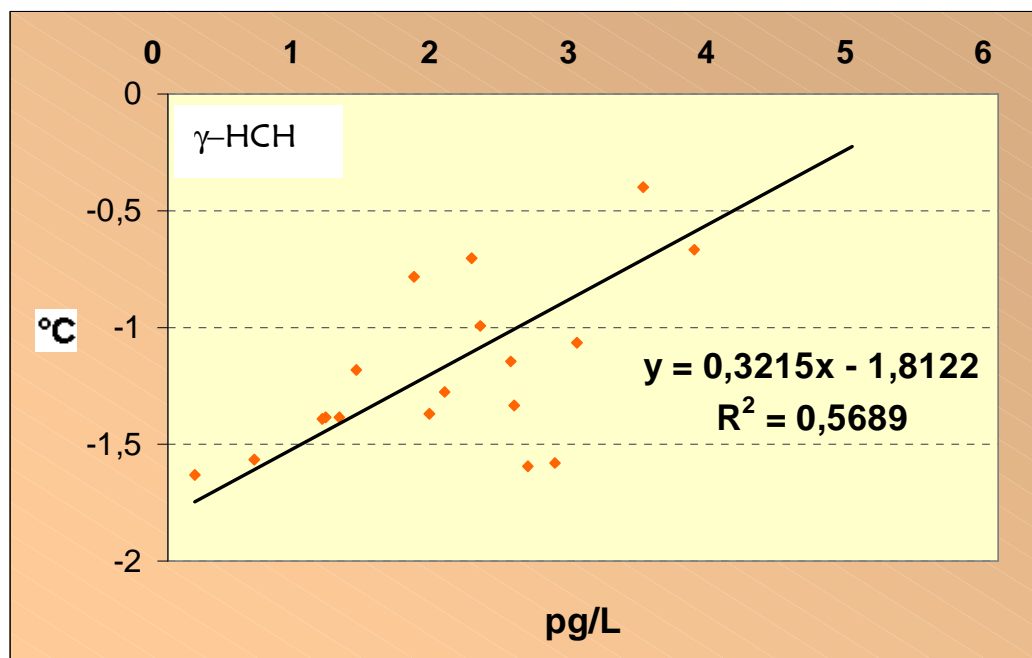


Figura 4.1.4- Concentrazione del γ -HCH in funzione della temperatura dell'acqua di mare

4.2. CAMPIONI DI ARIA

4.2.1 DDT e i suoi metaboliti

In Tabella 4.2.1 sono riportate le concentrazioni di DDT e dei suoi prodotti di degradazione nei campioni di aria prelevati presso la base Mario Zucchelli. I livelli di concentrazione sono risultati molto bassi ($< \text{pg/mc}$) e, talvolta, vicini o inferiori al LOD. E' da evidenziare che il pp-DDT e l' op-DDD sono stati ritrovati in un solo campione, il pp-DDD in soli due campioni, mentre il pp-DDE è presente in quasi tutti i campioni con una media di $0,28 \pm 0,30 \text{ pg/mc}$.

Tabella 4.2.1- Valori di DDT e dei suoi metaboliti relativi ai campioni di aria

Campioni aria	pp-DDE (pg/mc)	op-DDD (pg/ mc)	pp-DDD (pg/ mc)	pp-DDT (pg/ mc)
4-9 Novembre 2003	0,28	<	<	<
9-15 Novembre 003	<	<	<	<
4-9 Dicembre 2003	0,40	0,15	0,28	0,51
9-14 Dicembre 2003	0,29	<	<	<
14-19 Dicembre 2003	<	<	<	<
3-10 Gennaio 2004	0,30	<	<	<
10-17 Gennaio 2004	0,20	<	<	<
17-23 Gennaio 2004	0,31	<	0,14	<
23-30 Gennaio 2004	0,23	<	<	<

< sotto il detection limit (LOD)

Bianco	Media (pg/ mc)	Standard deviation (pg/ mc)	LOD (pg/ mc)
pp-DDE	0,12	0,30	0,21
op-DDD	0,03	0,03	0,12
pp-DDD	0,07	0,04	0,19
pp-DDT	0,13	0,11	0,46

I valori determinati risultano in linea con i dati di DDTs riportati in letteratura per campioni atmosferici prelevati ad elevate latitudini (tabella 4.2.2).

Tabella 4.2.2- Valori di DD (pg/mc)T e dei suoi metaboliti determinati negli anni '90

Anno	Area di campionamento	Range di concentrazioni	Bibliografia
Gen.-Mar. 1990	Crociera Nuova Zelanda/ Mare di Ross	0.17 - 1.7	Biedlemann et al., 1993
Dic. 1994- Gen. 1995	Signy Island	DDT tracce pp'DDE 0.40 pp'DDT 0.28	Kallemborn et al., 1998
1989 - 1990	Oceano del Sud	2.7 - 21.1	Iwata et al., 1993
1988 - 1990	Ross Island	≈ 3	Larsson et al., 1992

Dai dati di letteratura emerge che le concentrazioni di DDTs sono considerevolmente diminuite negli ultimi 20 anni. Una conferma si ottiene confrontando i valori di concentrazione determinati da Montone e Weber su campioni raccolti durante una campagna oceanografica condotta dal Sud-Ovest Atlantico fino all'Oceano Antartico nel novembre del 1995 ($3,7 < \text{Totale DDTs (pp'-DDTpp'-DDD e pp'-DDE)} < 102,6 \text{ pg/mc}$) con quelli rilevati, lungo un analogo transetto, nel 1987; questi ultimi risultano superiori di un ordine di grandezza (Weber e Montone, 1990). Questo trend è confermato anche dal confronto delle concentrazioni misurate da Kawano et al. (1985) ($8,4 - 11 \text{ pg/mc}$) durante una campagna oceanografica tra Dicembre 1983 e Gennaio 1984, nell'Oceano del Sud, con quelle determinate da Tanabe et al (1982) nei primi anni '80 ($110 - 240 \text{ pg/mc}$). I valori di DDTs determinati nei campioni analizzati in questo studio sono perfettamente in linea con questo trend e confermano che il livello di DDT in Antartide è considerevolmente diminuito dagli anni '80 a oggi.

Il rapporto tra DDT e i suoi metaboliti permette di ottenere informazioni sull'origine e il destino di questo composto. Infatti, un alto valore del rapporto DDT/DDE indica una predominanza del composto DDT, suggerendo che questo pesticida è stato da poco immesso nell'ambiente e non è stato ancora degradato. Al contrario, bassi valori del rapporto indicano una prevalenza dei prodotti di degradazione del DDT, facendo supporre un' immissione di quest'ultimo nell'ambiente lontana nel tempo. Per quanto riguarda i campioni analizzati in questo studio è stato possibile calcolare questo rapporto, pari a 1,2, soltanto per il campione relativo al 4-9 Dicembre 2003 in quanto è l'unico che contiene una quantità rilevabile DDT.

La variazione in concentrazione e presenza di DDTs in campioni atmosferici dagli anni '80 ad oggi, evidenzia una diminuzione delle concentrazioni nel tempo ed un conseguente aumento della presenza dei metaboliti di degradazione del DDT; questo andamento riflette l'effetto delle restrizioni sull'uso di questo composto a dimostrazione che le restrizioni imposte a partire dagli anni '70. I risultati

ottenuti in questo studio si inseriscono perfettamente in questo trend e confermano, ulteriormente, l'efficacia di queste restrizioni.

La presenza dei composti organoclorurati nelle regioni polari è strettamente legata al LRAT e, quindi, al loro trasporto mediante masse d'aria provenienti da zone in cui questi composti sono stati prodotti ed utilizzati.

Montone et al. (1995) evidenziarono l'influenza delle masse d'aria continentali su campioni atmosferici prelevati durante una campagna oceanografica condotta lungo un transetto tra il 23° e il 62° parallelo nel Sudovest Atlantico fino all'Oceano Antartico. Le concentrazioni più alte di DDT furono, infatti, determinate alle latitudini più basse, ossia dove i punti di campionamento erano più vicini alla costa del Sud America. Le "air mass back trajectories" mostravano che le masse d'aria avevano attraversato il continente prima di raggiungere alcuni siti di campionamento ed avevano quindi raccolto, durante il loro tragitto, livelli di inquinanti che influenzavano il campione.

Anche in questo studio è stato possibile evidenziare una forte relazione tra le concentrazioni di DDTs determinate e la provenienza delle masse d'aria. Elevate concentrazioni di DDT e dei suoi metaboliti sono state rilevate nelle settimane di campionamento in corrispondenza di masse d'aria provenienti dall'Oceano Pacifico mentre basse concentrazioni in corrispondenza di incursioni di masse d'aria provenienti da zone interne al continente antartico.

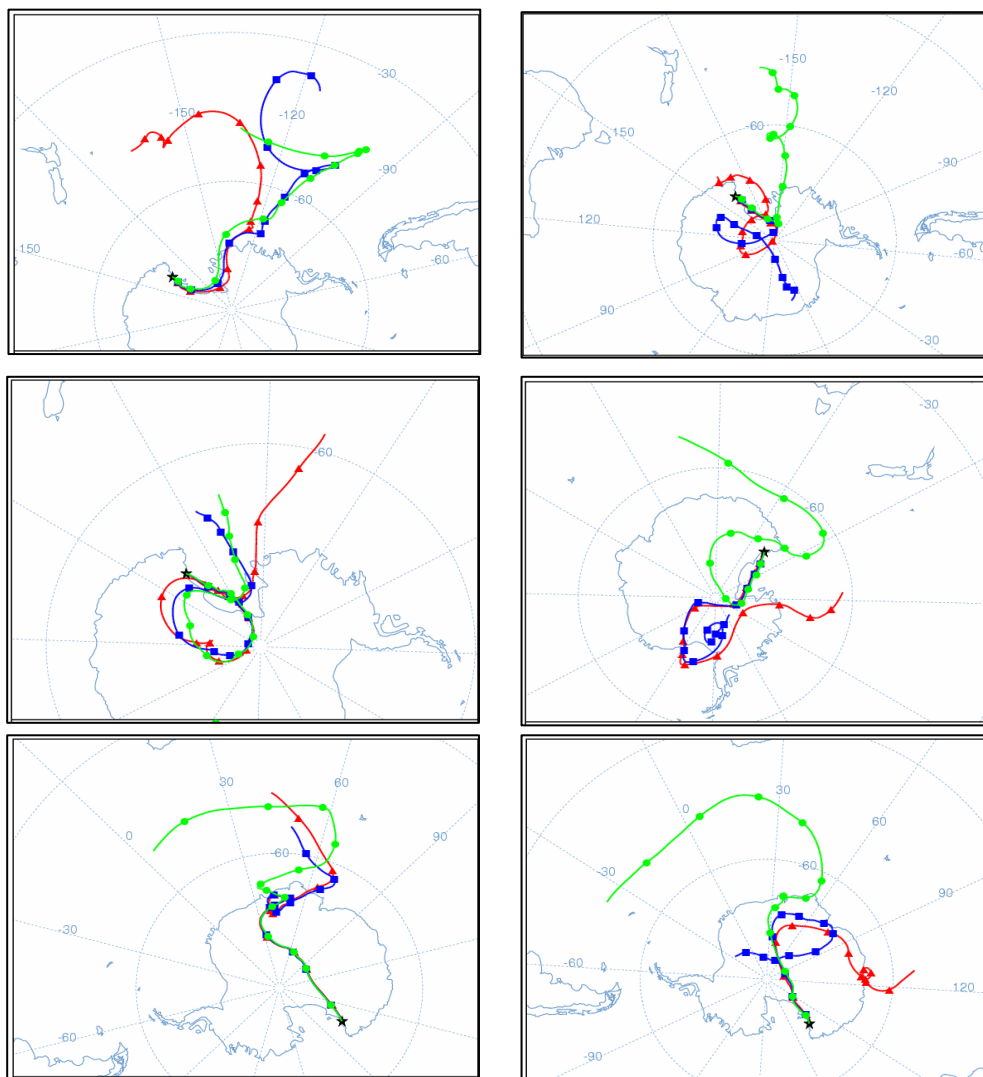


Figura 4.2.1- *Back trajectories nel periodo 4-9 dicembre 2003 (Modello Hysplit)*

In figura 4.2.1 sono riportate, a titolo di esempio, le masse d'aria determinate con il modello Hysplit relative al campionamento che va dal 4 al 9 dicembre 2003, in cui è stata determinata la presenza di tutti e quattro i DDTs ricercati. Durante tutti e sei giorni di campionamento sono state riscontrate incursioni di masse d'aria provenienti dall' Oceano Pacifico, dalla regione Australe e dal vicino Sud America che indicano un trasporto atmosferico dei composti ricercati in queste zone.

4.2.2 Esaclorocicloesani (HCHs)

Nei campioni di aria analizzati sono stati ricercati due isomeri dell'esaclorocicloesano: l' α -HCH e il γ -HCH. I valori dell' α -HCH variano tra 0,10 e 0,35 pg/mc con una media di $0,22 \pm 0,077$ pg/mc, mentre i valori del γ -HCH variano tra 0,17 e 1,05 pg/mc con una media di $0,55 \pm 0,322$ pg/mc.

Tabella 4.2.3-Valori di α -HCH e γ -HCH

Campioni	α -HCH (pg/mc)	γ -HCH (pg/ mc)	α/γ -HCH
4-9 Novembre 2003	0,21	1,05	0,20
9-15 Novembre 2003	0,35	0,84	0,42
4-9 Dicembre 2003	0,25	0,7	0,36
9-14 Dicembre 2003	0,17	0,91	0,19
14-19 Dicembre 2003	0,17	0,42	0,40
3-10 Gennaio 2004	0,25	0,29	0,86
10-17 Gennaio 2004	0,19	0,17	1,12
17-23 Gennaio 2004	0,1	0,25	0,40
23-30 Gennaio 2004	0,3	0,39	0,77
LOD	0,05	0,02	-

I livelli di concentrazione determinati in questo studio sono risultati 10 volte inferiori rispetto a quelli riscontrati nel 1987 da Montone e Weber (α -HCH e γ -HCH totali in un range tra 3,9 e 32,5 pg/mc) in campioni raccolti durante la campagna oceanografica nel Sud-Ovest Atlantico e nell'Oceano Antartico. Confrontando i dati di letteratura con quelli relativi ai nostri campioni è possibile affermare che le concentrazioni degli HCHs si sono ridotte di due ordini di grandezza negli ultimi venti anni (vedi figura 4.2.2).

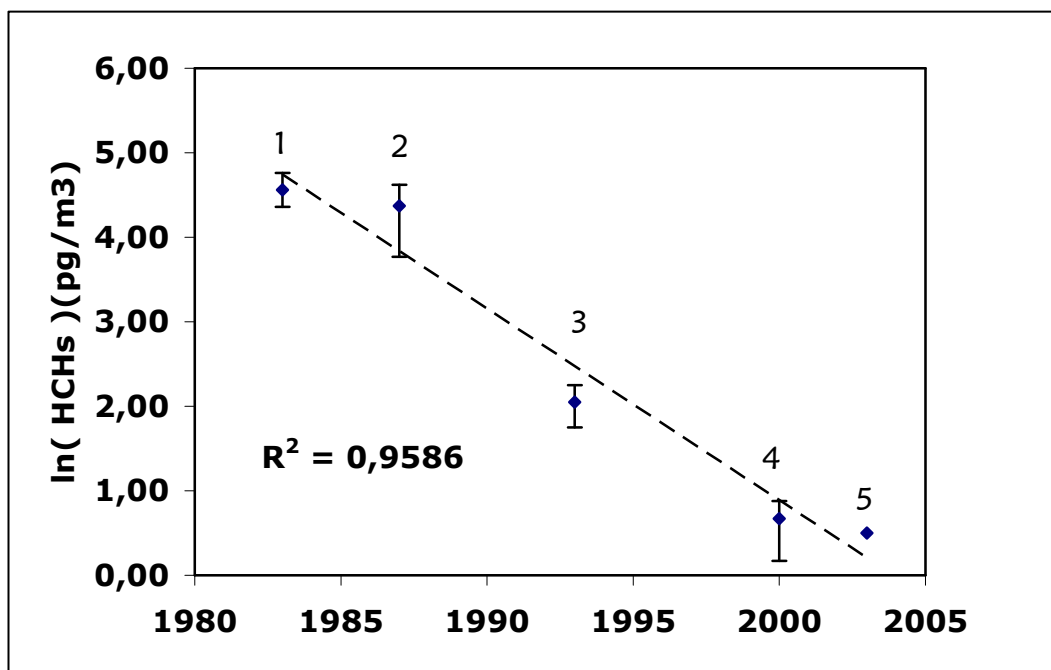


Figura 4.2.2- Andamento HCHs negli ultimi 20 anni (punto1-Tanabe1983; punto2-Weber e Tanabe1987; punto3-Oheme1993; punto4-Dickhut2001; punto5-questo studio 2003).

Un alto valore del rapporto tra l' α -HCH e il γ -HCH è stato osservato in campioni di aria provenienti dall' emisfero nord (Iwata et al., 1993), questo riflette l'uso massiccio di miscele tecniche di HCHs in questa parte del pianeta. Al contrario, una prevalenza dell'isomero γ è stata riscontrata in campioni atmosferici prelevati nella parte ovest dell'Oceano Pacifico, dell' Oceano Antartico e a sud – est della Nuova Zelanda (Tanabe et al., 1982; Bidlemann et al., 1993). L'uso del lindano e della miscela tecnica in Sud America non è documentato per cui non è noto quali siano le sorgenti nel Sud-Est Atlantico e nella rispettiva zona in Antartide. Da uno studio di Montone et al. (2005) svolto nel 1995 nel sudovest Atlantico e nell'Oceano Antartico, la forte variazione del rapporto α/γ (tra 0,3 e 3,3) nei campioni analizzati suggerisce che sia il lindano che la miscela tecnica sono state usate nei paesi dell'emisfero sud.

I nostri dati hanno evidenziato un valore medio del rapporto di $0,59 \pm 0,34$, valore inferiore rispetto a quello trovato da Dickhut et al. (2005) ($0,81 \pm 0,61$) e da Weber et al. (2003) ($2,68 \pm 1,77$). Il rapporto ottenuto lascia supporre una riduzione nell'uso della miscela tecnica ed un maggiore utilizzo di lindano

nell'emisfero sud. I campioni da noi analizzati hanno mostrato un range di valori per il rapporto α/γ che varia tra 0,19 e 1,12; il range è piuttosto ampio ed indicherebbe, quindi, sia l'uso del lindano che della miscela tecnica nelle regioni a più basse latitudini. Si può notare, inoltre, che la maggior parte dei campioni presenta un valore di questo rapporto piuttosto basso (compreso tra 0,19 e 0,40), confermando la prevalenza dell'utilizzo di lindano nei paesi dell'emisfero Sud.

4.2.3. Esaclorobenzene (HCB)

In generale la natura idrofobica di questo composto si evince dalla sua preferenza a ripartirsi nel suolo e nei biota rispetto all'acqua e all'aria. Questo comporta una bioaccumulazione e biomagnificazione negli organismi vegetali e animali fino ad arrivare al vertice della catena alimentare.

L' HCB ha alta energia di attivazione, 24.3 KJ/mol, dovuta a motivi di ingombro sterico causato dalla presenza di un atomo di cloro su ogni atomo di carbonio (Brubaker and Hites,1998) questo rende la degradazione atmosferica estremamente lenta tanto da non poterla considerare un efficiente processo di rimozione; HCB viene rimosso dall'atmosfera principalmente tramite la fotolisi e da reazioni chimiche con radicali ossidrilici. Howard (1991) stimò per HCB un tempo di emivita in aria, dovuto alla foto-ossidazione, in un range da 156 giorni a 4,2 anni; uno studio condotto da Wania e Mackay (1995) stimò l'emivita di HCB, a seconda delle regioni, in 230 giorni per le zone tropicali, 1,94 anni per le regioni temperate e boreali e 6,28 anni per i poli. Questi risultati suggerirono il possibile trasporto a lunga distanza di HCB prima di essere rimosso per degradazione.

I livelli di concentrazione di HCB determinati in questo studio variano tra 7,23 e 20.4 pg/mc e sono simili ai livelli determinati nel Mare di Ross (40-78 pg/mc Bidleman et al., 1990), nella Penisola Antartica (<5-32.1pg/mc, Dickhut et al., 2001) e presso la Base Sud Africana in Antartide (60 pg/mc Bidleman).

Tabella 4.2.3- *Concentrazioni di HCB*

Campioni	HCB (pg/ mc)
4-9 novembre 2003	8,57
9-15 novembre 2003	9,69
4-9 dicembre 2003	20,39
9-14 dicembre 2003	9,08
14-19 dicembre 2003	7,23
3-10 gennaio 2004	16,33
10-17 gennaio 2004	10,13
17-23 gennaio 2004	15,93
23-30 gennaio 2004	19,65
LOD	5,00

In uno studio condotto da Montone et al. (2005) del 1995 il range degli HCB variava tra $<0,6$ e $25,3$ pg/mc, con una media di 15 pg/mc, ed il livello aumentava per campioni raccolti vicino la Penisola Antartica. Questo andamento era probabilmente dovuto al miglior uptake degli HCB nei PUF delle stazioni a latitudini più fredde; un andamento simile era stato trovato anche da Bidleman et al. (1993) lungo il transetto tra Nuova Zelanda e il Mare di Ross nel gennaio-marzo 1990 anche se, in questo caso, la concentrazione media determinata era di 60 pg/mc. Da questi studi emerge che dell'esaclorobenzene in atmosfera mostra diversi problemi legati essenzialmente alla sua alta volatilità che comporterebbe un "breakthrough" nel sistema di campionamento. Sebbene sia stato dimostrato sperimentalmente che l'efficienza di campionamento dell'HCB diminuisce all'aumentare della temperatura, durante la XX Spedizione Italiana in Antartide è stato introdotto un secondo PUF in serie nel sistema di prelievo. Dati preliminari relativi a questa campagna hanno dimostrato un breakthrough del 20% per l'HCB e assenza di breakthrough per gli altri pesticidi presi in esame, suggerendo che le concentrazioni di HCB determinate nella XIX campagna potrebbero essere state sottostimate.

In letteratura le più alte concentrazioni di HCB in atmosfera, fino a livelli dell'ordine di $\mu\text{g}/\text{mc}$, sono state determinate in campioni prelevati in aree dove

tale composto veniva emesso, in particolare quindi nell'emisfero Nord; inoltre, per la sua alta volatilità e il suo possibile trasporto a lunga distanza, l'HCB è stato misurato anche in aree remote come l'Artico dove la sua concentrazione è risultata più elevata rispetto a tutti gli altri composti organoclorurati ricercati. Non stupisce, quindi, che l'HCB sia stato ritrovato anche in campioni di aria prelevati in aree lontane dalle fonti di emissione come l'Artico, la parte centrale dell'Oceano Pacifico (Atlas and Giam,1989) e in varie zone dell'emisfero sud, come Australia (Iwata et al., 1994), Nuova Zelanda e Oceano del Sud (Bidleman et al. ,1993). Non è possibile sapere se la sorgente di HCB sia l'emisfero Nord o Sud in quanto non sono ancora noti con precisione i meccanismi di scambio di questo inquinante tra i due emisferi, si pensa, comunque, che la presenza della Zona di Convergenza Inter-tropicale possa limitare il trasporto atmosferico tra i due emisferi. In generale i livelli di concentrazione in Antartide sono storicamente più bassi (60 pg/mc) (Bidleman et al., 1993) se comparati a quelli riscontrati in Artico (>100 pg/mc).

Come si può osservare dai dati riportati in figura 4.2.3, non è stata trovata alcuna correlazione tra i livelli di concentrazione e i valori della temperatura media nel periodo di campionamento ($r^2=0.21$), in accordo con i risultati di Dickhut et al (2005).

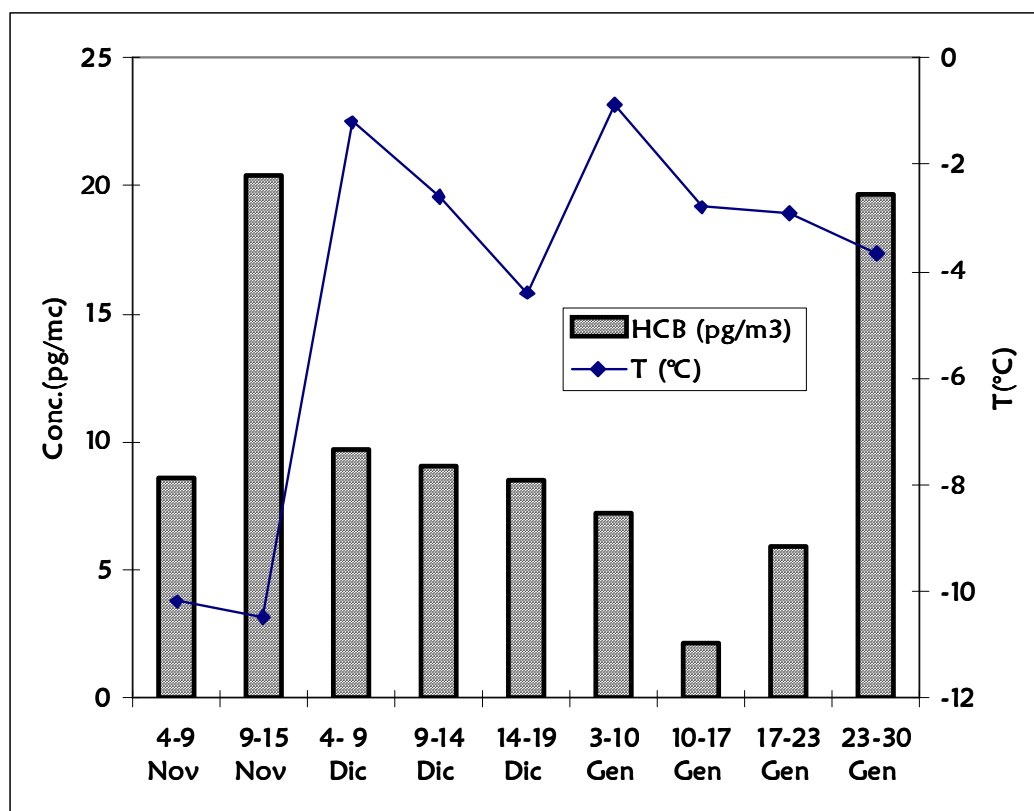


Figura 4.2.3- Concentrazioni di HCB e dei valori di temperatura rilevati nei campioni di aria prelevati presso la base Mario Zucchelli.

In generale ci si aspetterebbe che il livello di concentrazione dell'HCB aumenti al diminuire della temperatura, ma il fatto che nei nostri campioni non si osservi tale correlazione potrebbe essere legato principalmente a due fattori: il possibile breakthrough dell'HCB durante la fase di campionamento che ne ha fatto sottostimare la sua concentrazione in atmosfera e la possibilità che il sito di campionamento si trovi nella zona presa come traguardo dal "cold condensation model" (Wania et al., 1996).

Le emissioni di HCB in atmosfera ritornano sul suolo e nel mare tramite deposizioni umide e secche (Eisenreich and Strachan, 1992). Nelle regioni polari i trasferimenti di inquinanti dall'atmosfera alla superficie terrestre nelle regioni polari sono complicati dalla presenza stagionale di snowpack e ghiaccio. Durante l'inverno, come la neve si accumula sulla superficie dello snowpack, questo funziona da riserva di contaminanti, i quali vengono rilasciati dalle particelle

provenienti dalle deposizioni umide e dallo scambio gassoso il quale può dare contributi in positivo che in negativo.

Le deposizioni umide di HCB sono molto più efficienti rispetto a quelle secche (Van Drooge et al., 2001), poiché hanno la capacità di “lavare” l’atmosfera dai contaminanti. Il rapporto washout, cioè il rapporto tra la concentrazione nella pioggia e nell’aria, misurato sperimentalmente era 1.5×10^3 , più alto di quello teorico calcolato, 3.7×10^2 (Eisenreich et al., 1981), la concentrazione di HCB nella pioggia, come nell’aria, è risultata essere più alta vicino alle sue sorgenti di emissione. L’efficienza dello scavenging dovuto alla neve e alla pioggia per l’HCB è molto differente. E’ noto dalla letteratura, infatti, che la neve ha un’efficienza maggiore grazie ad una maggiore porosità e ad una maggiore area superficiale dei fiocchi (Wania et al., 1998). A 0 °C è ancora la pioggia ad essere efficiente, ma sotto questa temperatura la neve ha un potere scavenging molto più alto (Barrie et al., 1997); pertanto l’efficienza di scavenging dell’HCB aumenta con il diminuire della temperatura, per cui il massimo si riscontra ai poli della terra. HCB può tuttavia volatilizzare facilmente dalla neve fresca, infatti Villa et al. (2003) dimostrarono, con un esperimento condotto ad una temperatura inferiore a 0°C, una perdita di oltre il 90% di concentrazione di HCB dalla neve dopo 65 giorni di esperimento rispetto alla concentrazione misurata inizialmente.

4.2.4. Equilibrio e flusso di scambio esaclorobenzene e esaclorocicloesani all’interfaccia aria/acqua

Sono stati valutati gli scambi aria acqua per l’HCB e gli esaclorocicloesani mediante il calcolo dei rapporti di fugacità (Falconer et al., 1995).

L’espressione del rapporto di fugacità è data da:

$$f_w/f_a = C_w H / C_a RT$$

Come riportato anche nel paragrafo 3.2.2, dove C_w e C_a rappresentano la concentrazione media dell’inquinante preso in esame rispettivamente nella fase disciolta e nella fase particolato espressa in pg/mc, H è la costante di Henry (Pa mc mol⁻¹) valutata alla temperatura superficiale dell’acqua ($-1,06 \pm 0,52$ °C)

(Sahsuvar et al., 2003; Jantunen and Bidleman prima l'hai scritto diversamente, 2006). Rapporti di fugacità maggiori di 1 indicano netta volatilizzazione del composto dall'acqua mentre rapporti inferiori ad 1 mostrano una netta deposizione dall'aria all'acqua; qualora il sistema sia in equilibrio il rapporto risulta pari ad 1.

Per quanto riguarda l'HCB i rapporti di fugacità variano tra 0,55 e 1,53 a suggerire che la volatilizzazione non è un processo significativo per spiegare la diminuzione della concentrazione di HCB nelle acque superficiali.

I rapporti di fugacità per l' α -HCH e il γ -HCH variano rispettivamente tra 0,059 e 0,435 e tra 0,023 e 0,171; indicando netta deposizione dei composti ed è in pieno accordo con quanto determinato da Dickhut et al.(2005) nella penisola occidentale antartica.

4.2.5. Eptaclor

I livelli di concentrazione variano tra 1.01 e 7.26 pg/mc con valore medio di 2.28 ± 1.92 pg/mc rappresentando il secondo organoclorurato più abbondante nell'area investigata (vedi tabella 4.2.4).

Tabella 4.2.4 - Valori di concentrazione per l'eptaclor

Campioni	Eptaclor (pg/ mc)
4-9 novembre	1,01
9-15 novembre	1,31
4-9 dicembre	2,51
9-14 dicembre	1,92
14-19 dicembre	1,21
3-10 gennaio	7,26
10-17 gennaio	2,01
17-23 gennaio	2,76
23-30 gennaio	2,54
LOD	1,00

Esistono pochi dati in letteratura sulla presenza di eptaclor nell'atmosfera antartica; tuttavia le concentrazioni misurate sono dello stesso ordine di

grandezza di quelli ottenuti da Dickhut et al. (2005) in campioni di aria prelevati nel 2001 nella penisola ovest dell'Antartide (valore medio 5.64 ± 2.23 pg/ mc, valore massimo 19.1 pg/ mc) ma molto più bassi rispetto a quanto trovato da Karlsson et al. (2000) nella zona Antartica che guarda verso il Sud Africa (valore medio 44 ± 66 pg/ mc, valore massimo 283 pg/mc).

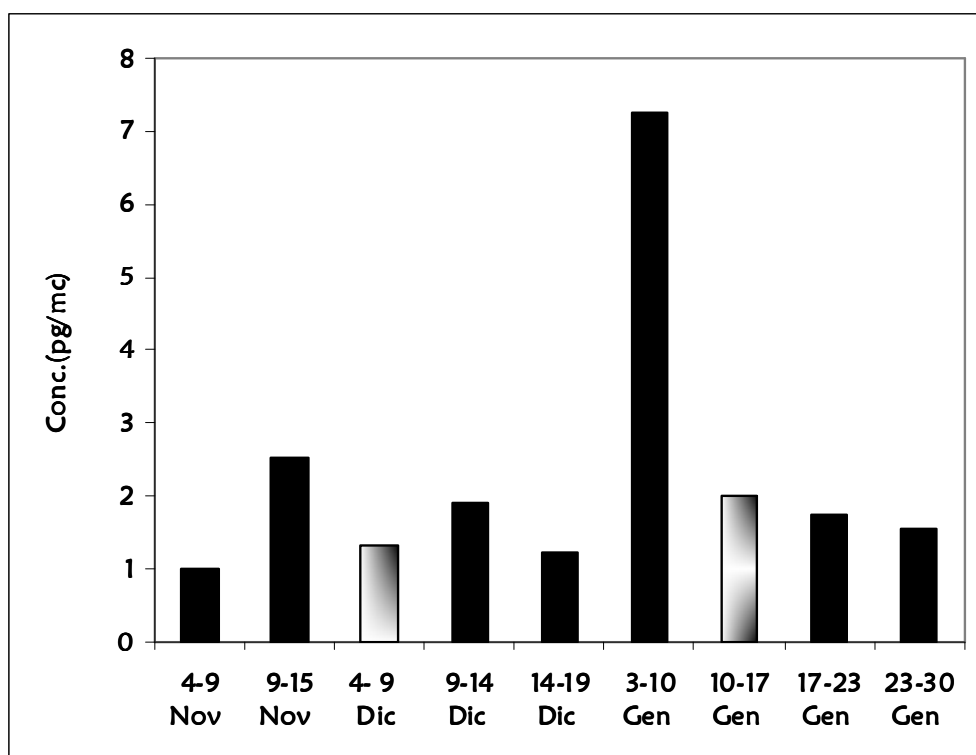


Figura 4.2.4- Concentrazioni di eptaclor determinate in ciascun campione.

La presenza di questo inquinante in un'area remota come il Polo Sud potrebbe essere attribuita alla circolazione sul continente Antartico di masse d'aria provenienti dalle latitudini più basse (Dickhut et al., 2004 e 2005). Si sono osservati risultati interessanti dallo studio delle traiettorie delle masse d'aria che circolavano in Antartide in corrispondenza dei periodi in cui sono state registrate la concentrazione minima e massima di eptaclor nei campioni analizzati (vedi figure 4.2.5 – 4.2.8). Nel periodo compreso tra il 3 e il 10 Gennaio, in cui si è osservata la massima concentrazione di eptaclor, le back-trajectories mettono in evidenza masse d'aria provenienti principalmente dall'oceano e, quindi,

trasportano nel continente inquinanti che trovano durante il loro spostamento verso il polo sud.

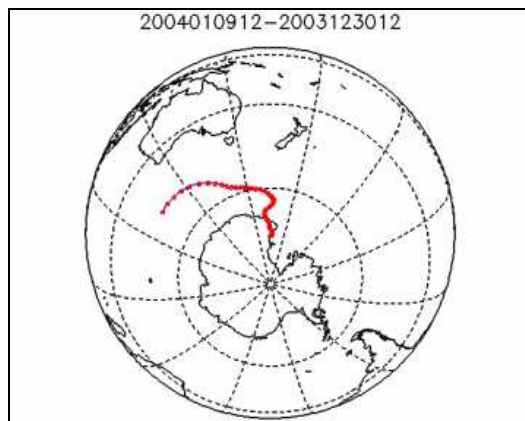


Figura 4.2.5- Le back-trajectories relative al periodo 3-10 gennaio 2004 descritte tramite il modello Metex.

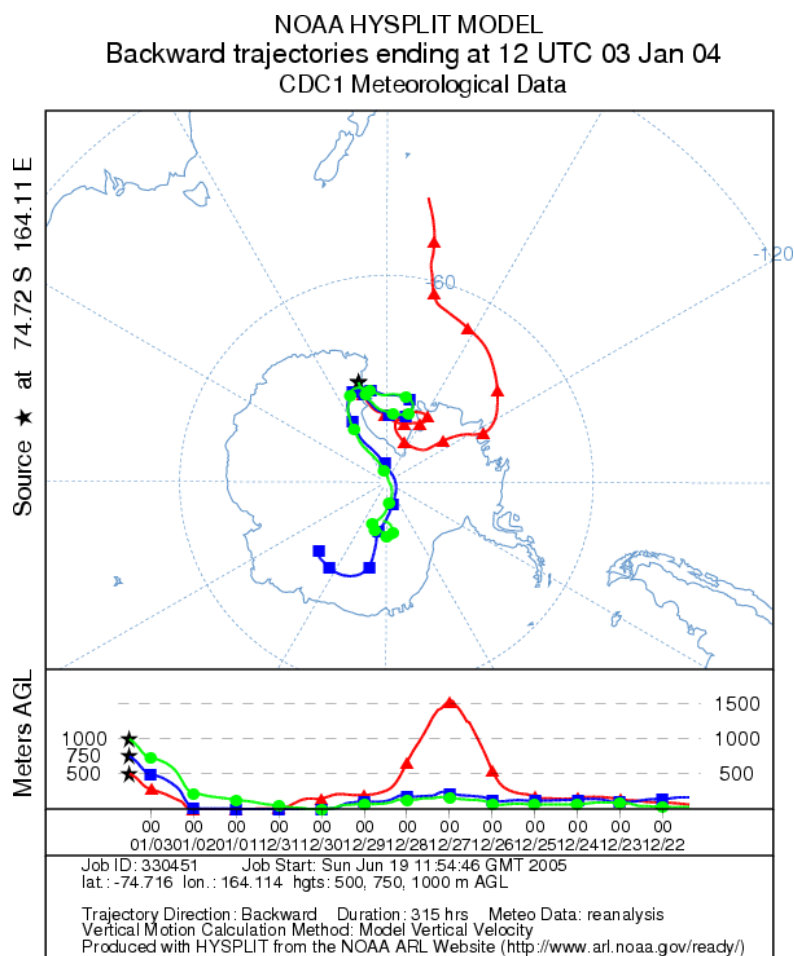


Figura 4.2.6- Le back-trajectories relative al periodo 3-10 gennaio 2004 sono state calcolate utilizzando Hysplit model.

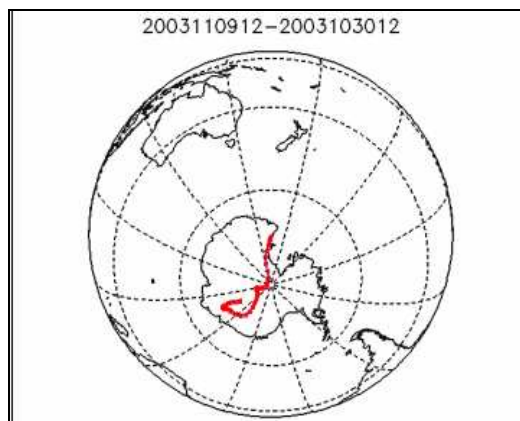


Figura 4.2.7- Le back-trajectories interne relative al periodo 4-9 novembre 2003 descritte tramite il modello Metex .

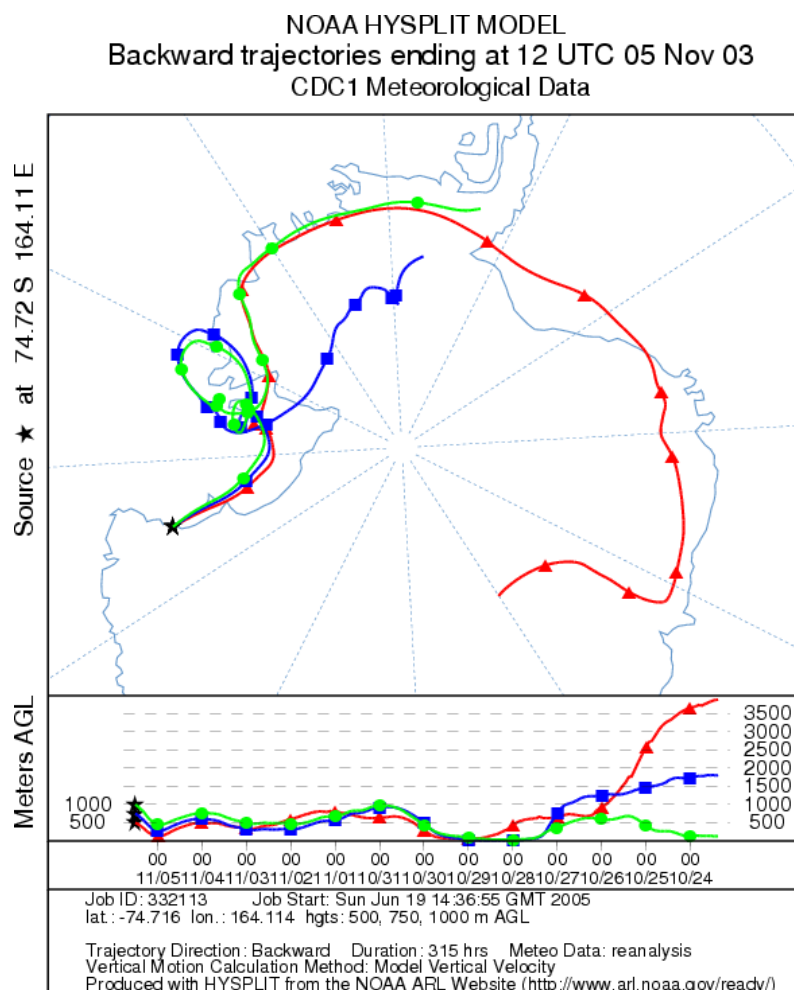


Figura 4.2.8- Le back-trajectories relative al periodo 3-10 gennaio 2004 sono state calcolate utilizzando l'Hysplit model.

Le back-trajectories relative al periodo tra il 4 e il 9 Novembre, quando è stata registrata la concentrazione minore di eptaclor, evidenziano masse d'aria pervenienti preferenzialmente dall'interno del continente dove non ci sono possibili sorgenti di questo composto.

4.2.5 PBDEs

La determinazione dei PBDEs è stata svolta solo in campioni di particolato atmosferico, in quanto, come dimostrato da altri studi, la loro presenza in fase gassosa nelle zone polari, soprattutto in Antartide, è sotto il LOD (Gouin et al. 2006).

Dati i bassi livelli di concentrazione di PBDEs presenti nell'atmosfera antartica, in questo studio è stata adottata la strategia di riunire 8-9 filtri di particolato atmosferico al fine di ottenere un volume di aria campionata sufficiente (circa 19000 m³) per poter determinare i PBDEs a livelli di tracce.

Sono stati estratti campioni di filtro di due campagne successive al fine di confrontare i valori e valutare la variazione temporale di concentrazione. I gruppi di filtri estratti ha evidenziato la presenza dominante di tre congeneri di PBDE in concentrazioni diverse tra loro, ma simili nei campioni; non si nota una variazione temporale significativa nelle concentrazioni dei diversi congeneri relativi a due campagne successive. Il BDE-47 è presente in concentrazioni nell'ordine di 0,162-0,272 pg/mc, il BDE-99 0,121-0,194 pg/mc e il BDE-100 0,039-0,075 pg/mc.

Tabella 4.2.5- *Concentrazione di PBDEs*

Campione	Gruppo 1 (2003-04)	Gruppo 2 (2003-04)	Gruppo1 (2004-05)	Gruppo 2 (2004-05)
	pg/mc	pg/mc	pg/mc	pg/mc
BDE47	0,272	0,214	0,216	0,162
BDE99	0,135	0,121	0,194	0,173
BDE100	0,075	0,063	0,055	0,039
BDE209	0,83	0,29	0,16	0,14

La presenza di BDE-47, BDE-99 e BDE-100, componenti più abbondanti nella miscela commerciale penta-BDE, dimostra un largo utilizzo di questa nell'Emisfero Sud; i risultati riportati in questo studio sono analoghi a quanto trovato da Wang et al. (2005) per campioni atmosferici prelevati durante una campagna oceanografica dal Mare di Bohai (Artico) e inferiori rispetto ad alcuni studi condotti in Canada (Gouin et al., 2006) essendo la nostra area di campionamento una regione remota e lontana da sorgenti dirette al contrario di Canada e Giappone.

Osservando i dati relativi ai campioni analizzati è possibile evidenziare una diminuzione della concentrazione dei singoli congeneri, ad eccezione del BDE-209, con l'aumentare del grado di bromurazione. Il BDE-47 ha una pressione di vapore maggiore e, quindi, una predisposizione maggiore al trasporto a lungo raggio, questo giustifica la sua presenza in concentrazioni più elevate (pari a circa il doppio rispetto al BDE-99 e addirittura il triplo rispetto al BDE-100). Inoltre, dati di letteratura riguardanti campioni di aria prelevati in Artico e nell'Oceano Pacifico confermano il contributo di ciascuno congenere all'interno dei nostri campioni ($\text{BDE-47} > \text{BDE-99} > \text{BDE-100}$) (Wang et al., 2005).

Non stupisce che BDE-47, BDE-99 e BDE-100 siano stati trovati in campioni di aria Antartici infatti, secondo il modello proposto da Wania e Dugani (2003), i congeneri a più basso grado di bromurazione hanno un alto potenziale per il Long Range Atmospheric Transport (LRAT) rispetto ai congeneri con un numero più alto di atomi di bromo, per cui hanno maggiore tendenza a raggiungere le regioni remote, sebbene il loro trasporto può essere ridotto da processi di degradazione atmosferica. Vari studi condotti in Artico hanno, inoltre, dimostrato la presenza di BDE-209, tipico componente della miscela commerciale deca-BDE.

Uno studio condotto da Corsolini et al. (2006) ha riportato concentrazioni di PBDEs (BDE-28, BDE-47, BDE-99 e BDE-100) di $5,6 \pm 1,12$, e $3,06 \pm 3,27$ ng/g (lipidi) rispettivamente nel krill e nelle uova di pinguino. La presenza di questi PBDEs negli organismi antartici confermano il loro trasporto e la loro

distribuzione a livello globale, inoltre la presenza di congeneri a bassa bromurazione conferma il LRAT.

Il BDE-209 presenta concentrazioni comprese tra 0,14 e 0,83 pg/mc. Risulta singolare trovare una certa abbondanza di BDE-209 (è il composto più abbondante dopo il BDE-47 e BDE-99) nel continente antartico in quanto, in base alle sue proprietà chimico fisiche, dovrebbe avere un limitato potenziale di LRAT e risulta quindi in contrasto con quanto determinato sperimentalmente. Wania e Dugani (2003) hanno valutato il potenziale di LRAT per una grande varietà di PBDEs usando quattro diversi modelli ambientali per determinarne il destino. I risultati hanno indicato per il BDE-209 una distanza di trasporto caratteristica inferiore ai 1000 Km; Il modello suggerisce, inoltre, che la volatilità molto bassa di questo composto implichi un suo totale assorbimento sulla fase particolato e, quindi, un fortissimo influenzamento del potenziale di LRAT del BDE-209 dal destino ambientale e dal comportamento del particolato atmosferico. Ciò è compatibile con quanto ritrovato da Ter Schure et al. (2004) che ha determinato concentrazioni dominanti di BDE-209 in campioni atmosferici prelevati nel mar Baltico, con un 71% di BDE-209 associato alla fase particolato (Gouin et al., 2006) e con quanto determinato nel presente studio. Recenti studi (Hale et al., 2008) hanno dimostrato la presenza nel continente antartico di sorgenti primarie di PBDEs ed in particolare di BDE – 209 (basi scientifiche, navi da crociera etc.). Quindi la presenza di BDE-209 in concentrazioni anche superiori rispetto a quelle determinate per BDE-47 e BDE - 99 potrebbe essere legata a fenomeni di rilascio locale e riflettere, inoltre, il prevalente uso nell'ultimo decennio di questo composto.

4.3. CAMPIONI DI KRILL

4.3.1 Concentrazioni di HCHs in campioni di Krill

Il krill è la fonte primaria di cibo per diverse famiglie di uccelli antartici e mammiferi marini, dal quale essi dipendono direttamente o indirettamente; per questa ragione la determinazione di POPs nel krill può dare un'indicazione quantitativa sull'impatto ambientale causato dalla contaminazione dell'ecosistema marino.

Nei campioni di krill analizzati è stata rilevata la presenza di HCHs (vedi tabella 4.3.1). I valori di α -HCH variano tra 0,001 e 0,158 ng/g p.f. con una media di $0,031 \pm 0,046$ ng/g p.f., tra 0,001 e 0,077 ng/g p.f. per il β -HCH con una media di $0,027 \pm 0,026$ ng/g p.f., tra 0,008 e 0,065 per il γ -HCH con una media di $0,037 \pm 0,019$ ng/g p.f. e tra 0,002 e 0,042 ng/g p.f. con una media di $0,019 \pm 0,014$ ng/g p.f.. I valori di Σ HCH variano da 0,32 ng/g a 0,05 ng/g, con una media di $0,11 \pm 0,07$ ng/g e sono risultati inferiori a quanto determinato in campioni di krill antartico da Corsolini *et al.* (2006) (0,28 ng/g p.f.) ma superiori di un ordine di grandezza rispetto ai dati ottenuti sempre nei campioni di krill antartico da Aono *et al.* (1997) (0,028 ng/g).

Tabella 4.3.1 Valori di concentrazione degli isomeri dell'HCH

Stazione	α -HCH (ng/g p.f.)	β -HCH (ng/g p.f.)	γ -HCH (ng/g p.f.)	δ -HCH (ng/g p.f.)	Totale HCHs	α/γ
HPRI13	0,067	0,019	0,040	0,038	0,164	1,673
HPRI21	0,004	-	0,065	0,027	0,096	0,068
HPRI22	0,002	0,001	0,053	0,006	0,063	0,041
HPRI23	0,158	0,077	0,046	0,042	0,322	3,448
HPRI24	0,006	-	0,051	0,002	0,060	0,119
HPRI25	0,059	0,024	0,028	0,025	0,137	2,126
HPRI26	0,004	0,071	0,008	0,002	0,084	0,506
HPRI26A	0,013	0,016	0,029	0,028	0,087	0,455
HPRI28	0,022	0,011	0,010	0,007	0,049	2,192
HPRI29	0,001	0,019	0,027	0,019	0,067	0,037
HPRI30	0,006	0,024	0,025	0,029	0,084	0,232
HPRI31	0,034	0,005	0,062	0,005	0,106	0,544
Media	0,031	0,027	0,037	0,019	0,110	0,953
Dev.Std.	0,046	0,026	0,019	0,014	0,075	1,126
Max	0,158	0,077	0,065	0,042	0,322	3,448
Min	0,001	0,001	0,008	0,002	0,049	0,037

Confrontando le concentrazioni di HCHs determinate nei campioni di krill con quelle misurate nei campioni di acqua di mare prelevati durante la stessa campagna oceanografica, è stato possibile evidenziare che in entrambi i casi si ha una predominanza dell'isomero gamma, osservata anche in campioni di ghiaccio marino, neve e acqua di mare, prelevati subito dopo lo scioglimento dei ghiacci nella penisola antartica da Dickhut *et al.* (2005) durante una campagna condotta nel 2003-2004.

A differenza di quanto determinato in una ricerca condotta da Corsolini *et al.* (2006) nella stessa area del Mare di Ross, che mostrava il γ -HCH essere l'unico isomero presente nei campioni di krill, in questo studio è stata determinata anche la presenza degli isomeri α e γ . In particolare è stata determinata una sostanziale differenza di concentrazione fra questi due isomeri, la cui abbondanza relativa variava dal 17% per l' α -HCH al 34% per il γ -HCH (vedi figura 4.3.1).

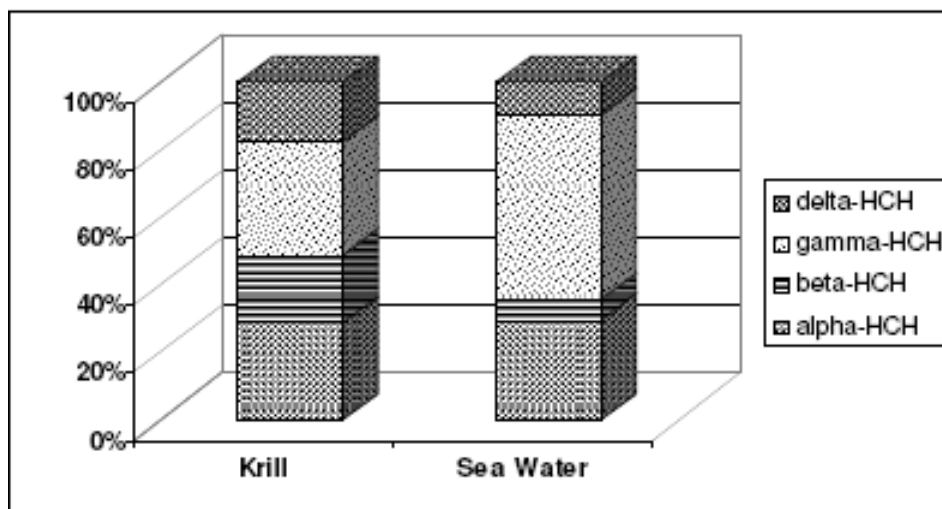


Figura 4.3.1 –Percentuale degli isomeri di HCH in campioni di Krill e di acqua di mare.

La concentrazione di α -HCH in acqua di mare variava tra 0,21 e 2,2 pg/L ed era per tutti i campioni inferiore alla concentrazione di γ -HCH che variava tra 0,62 e 4,9 pg/L

Il confronto con i dati presenti in letteratura mostra una significativa diminuzione della concentrazione dell' α -HCH in campioni di acqua di mare nell'Emisfero Sud negli ultimi 20 anni, dimostrando il netto declino nell'utilizzo della miscela tecnica a favore dell'utilizzo del lindano (> 99% di γ -HCH). La predominanza dell' isomero γ , sia in acqua di mare che nei campioni di krill, può essere dovuta al fatto che, ancora oggi, in alcuni paesi in via di sviluppo della fascia tropicale dell'emisfero meridionale il lindano continua ad essere usato dagli inizi degli anni 1990 (Li *et al.*, 1996, 2003, 2004; Senthil *et al.*, 2001). Infatti, in alcuni alimenti campionati in Australia, è stata trovata un'elevata percentuale relativa di γ -HCH, indice di un recente uso di lindano in agricoltura (Kannan *et al.*, 1994).

La distribuzione degli inquinanti tra acqua e biota dipende principalmente dal fattore di bioconcentrazione, il quale è legato strettamente al coefficiente di partizione di ogni composto clorurato. Inoltre, il contenuto di grasso negli animali antartici varia stagionalmente, e gli inquinanti sono più alti durante la primavera e l'autunno (Larsson *et al.*, 1992). La concentrazione di HCHs nei campioni di acqua e krill risulta ben correlata (figura 4.3.2), considerando un contenuto lipidico medio per il krill pari al 3,57% (Corsolini *et al.*, 2006) sono

stati stimati dei fattori di bioconcentrazione pari a 392 ± 41 (ng/g_{lipid}/ng/L) per il γ -HCH e 674 ± 300 (ng/g_{lipid}/ng/L) per α -HCH. Tali valori sono in buon accordo con quanto determinato per altri animali acquatici (γ -HCH=316 e α -HCH=398) da Willet et al. (1998). Tali valori indicano che un uptake diretto degli HCH dall'acqua di mera risulta dominante rispetto al processo di trasferimento nella catena alimentare.

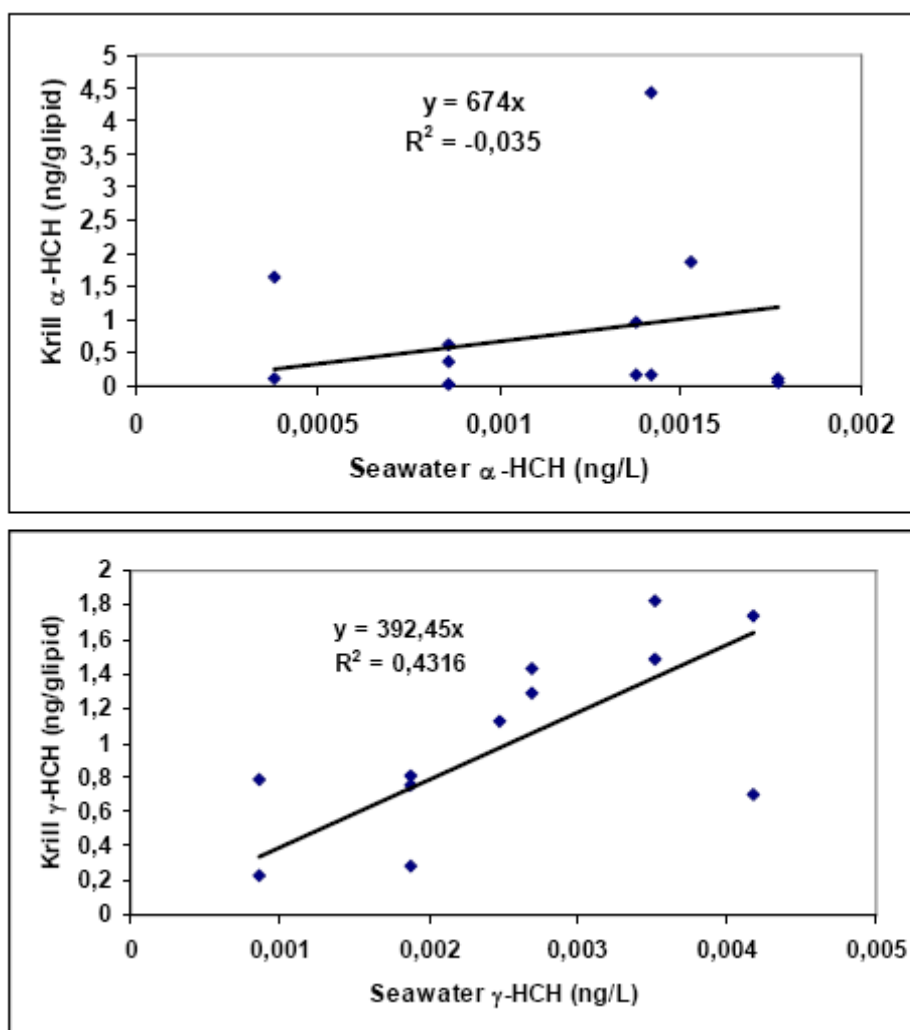


Figura 4.3.2-Correlazione tra la concentrazione di HCHs in campioni di Krill ed acqua di mare.

Come precedentemente detto, il rapporto γ -HCH/ α -HCH può fornire utili informazioni sia sulle sorgenti di inquinamento sia sul destino degli HCHs nell'ambiente e sulla loro distribuzione globale. Un valore $> 1,0$ indica un trasporto episodico di γ -HCH (Willett *et al.*, 1998).

La frazione γ -HCH/ α -HCH negli organismi studiati è $7,2 \pm 9$, suggerendo un trasporto di γ -HCH attraverso il frazionamento globale dalle regioni dov'è stato usato fino agli anni 1990, e da quelle dov'è ancora in uso. L'elevata deviazione standard osservata, è dovuta alle grandi variazioni di concentrazioni nel biota che possono dipendere dall'età, dal genere, e dal numero di individui analizzati per pool. La proporzione relativa degli isomeri dell'HCH negli organismi zooplanctonici è simile a quella trovata nell'acqua di mare come riscontrato anche da Moisey et al. (2001). Questo suggerisce una minima biotrasformazione degli HCH negli invertebrati. Infatti, in generale, gli invertebrati sono considerati avere una limitata capacità di metabolizzare i POPs (Boon *et al.*, 1989).

4.3.2 Concentrazioni di HCB in campioni di Krill

I valori di concentrazione di HCB variano tra 0,006 a 0,066 ng/g p.f. con una media di 0,02 ng/g p.f. e sono inferiori non solo alla concentrazione media totale di HCHs ma anche alla concentrazione media dei singoli congeneri. I risultati ottenuti sono, inoltre, risultati inferiori a quanto riportato in altri studi sia per campioni di acqua prelevati nell'emisfero sud che per organismi antartici della stessa specie. Per esempio uno studio di Corsolini et al.(2002) ha riportato livelli di concentrazione per questo inquinante in *Euphasia Superba* sono risultati essere mediamente pari a 0,37 ng/g p.f. con un minimo di 0,20 ng/g p.f. e un massimo di 0,60 ng/g p.f. quindi valori medi dieci volte superiori rispetto a quanto riscontrato nella presente ricerca per lo stesso tipo di campione prelevato nella medesima zona.

Tabella 4.3.2- Valori di concentrazione di HCB

Stazione	HCB (ng/g p.f.)
HPB	0,007
HPC	0,018
HPD	0,066
HPE	0,008
HPRI25	0,006
HPRI26	0,014
HPRI26A	0,036
HPRIB	0,006
HPRIC	0,012
HPRID	0,007
HPRIE	0,055
HPRI13	0,015
Media	0,021
Dev.Std.	0,020
Max	0,066
Min	0,006

In generale i livelli di HCB sono diminuiti nelle ultime due decadi, le poche regioni della terra in cui non sono state registrate diminuzioni dei livelli di questo pesticida sono la Cina (Li et al., 2002) e gli estuari in cui veniva prodotto tale composto, che presumibilmente risultano contaminati a causa della rimozione del pesticida dai sedimenti (Becker et al., 2001; Marth et al., 2000). Le diminuzione dei livelli di concentrazione sono più marcate in organismi che vivono a più basse latitudini rispetto a quelle osservate per organismi polari, questo fa supporre che tali zone agiscano ancora come serbatoio finale nei processi di diffusione su scala globale dell'HCB (Wania e Mackay, 1996). L'HCB, infatti, è un composto molto volatile ed ha un'elevata persistenza; queste caratteristiche lo rendono adatto a fenomeni di trasporto a lungo raggio dalla sorgente di immissioni alle regioni polari, dove rimane intrappolato grazie ai fenomeni della condensazione fredda. La generale diminuzione delle concentrazioni di tale composto ritrovate in organismi artici ed antartici (Weber and Goerke, 1996) avevano fatto supporre che la distribuzione globale di questo pesticida potesse essere vicina all'equilibrio (Aono et al., 1997). In realtà l'aumento dei livelli di questo composto in matrici artiche e le variazioni

riscontrate nei suoli e nei sedimenti fanno supporre che le concentrazioni dell'HCB in aria e in acqua probabilmente continueranno a diminuire molto lentamente mentre nei suoli diminuiranno in maniera più marcata a causa di fenomeni degradativi e di rivolatilizzazione di questo composto (Barber et al., 2005).

In uno studio di Borga et al. (2001) era stata evidenziata una bassa biomagnificazione di composti come HCB negli invertebrati marini e nei pesci mentre questo fattore risultava il doppio negli uccelli. La minore biomagnificazione può essere dovuta alla minore capacità di questi animali nel rilasciare contaminanti attraverso la superficie respiratoria e nel raggiungere un equilibrio con l'ambiente esterno che al loro livello trofico. Mentre i maggiori livelli di biomagnificazione negli uccelli sono dovuti alla loro posizione nella catena trofica e alla mancanza di diffusione diretta dei contaminanti con l'ambiente esterno (Barron, 1990).

4.3.3 Concentrazioni di PBDEs in campioni di Krill

I valori di concentrazione determinati per i PBDEs variano tra 98,69 pg/g p.f. e 277,10 pg/g p.f. . La distribuzione media dei singoli congeneri è riportata in figura 4.3.3 ; dai dati riportati i congeneri più abbondanti risultano essere BDE 154 > BDE153 > BDE 99 > BDE47 ovvero i principali costituenti della miscela penta.

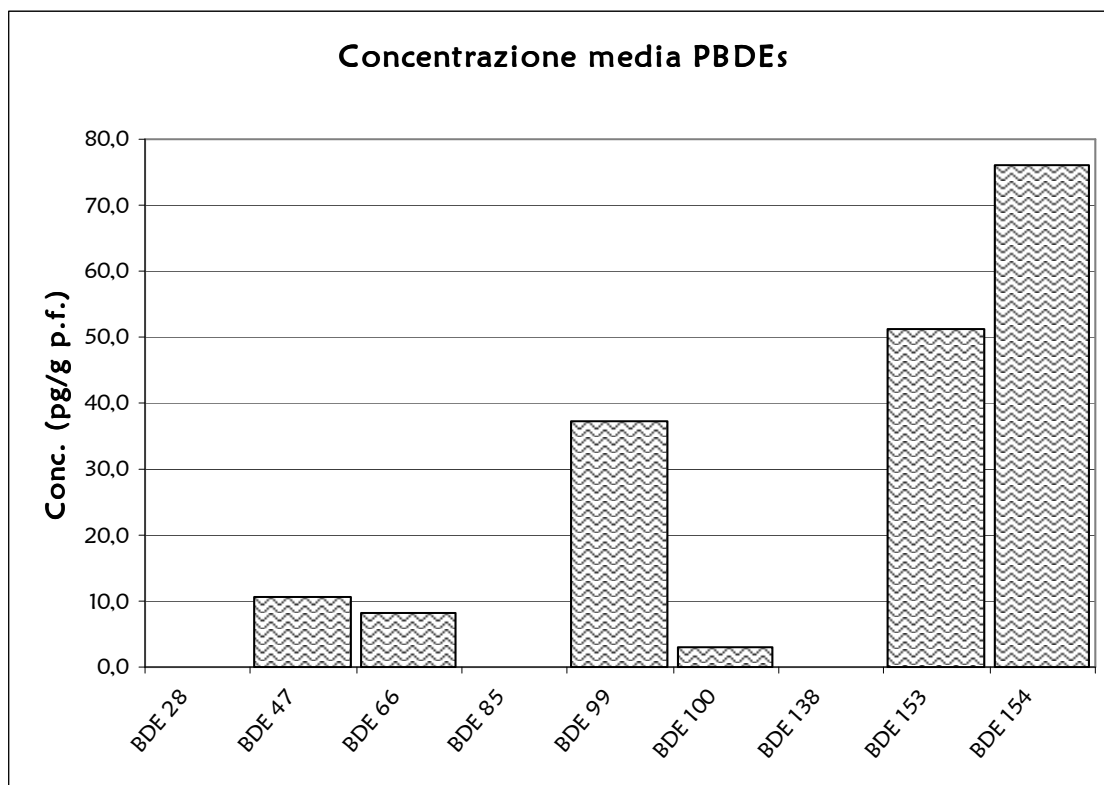


Figura 4.3.3 – *Concentrazione media di PBDEs determinati nei campioni di Krill*

Quello che stupisce non risiede nel fatto che questi siano i composti più abbondanti ma nella loro distribuzione in quanto i più abbondanti sono i composti a più alto grado di bromurazione in quanto questo risulta in contro tendenza con quanto osservato da Corsolini et al. (2006) e Chiuchiolo et al. (2004) in studi svolti qualche anno prima ma è coerente con quanto determinato da Nash et al., (2008) (vedi tabella 4.3.3). Una tale distribuzione potrebbe far pensare ad una possibile degradazione di un congenere a più alto grado di bromurazione come il BDE 209; il fatto che i congeneri più abbondanti siano BDE 153 e 154 potrebbe essere legato ad un'immissione recente di questo inquinante.

Tabella 4.3.3- *Valori di concentrazione di PBDEs in altri studi*

Area	Mare di Ross	Antarctic Peninsula		Australian side
Bibliografia	Corsolini et al., 2006	Cuchiolo et al., 2004		Nash et al., 2008
Anno	2000	2001-2002		2006
	ng/g _{ww}	ng/g _{lipid}		pg/g _{ww}
BDE 28	0,05	-	-	0,05
BDE 47	0,15	568 ^a	2,00 ^b	2,20
BDE 66	-	-	-	0,30
BDE 85	-	-	-	0,40
BDE 99	0,02	622 ^a	2,50 ^b	2,30
BDE 100	-	128 ^a	0,50 ^b	0,50
BDE 138	-	-	-	2,30
BDE 153	-	-	-	2,30
BDE 154	-	-	-	1,10

a – Krill giovane; b - Krill adulto

Andando a guardare la distribuzione dei congeneri in ogni campione analizzato (Figura 4.3.4) possiamo notare come sussista una certa variabilità puntuale ; il BDE 154 infatti risulta essere il componente a più elevata concentrazione in sette su dodici campioni analizzati, i restanti campioni sono caratterizzati invece da concentrazioni cospicue di BDE-153 e - 47 e considerevolmente inferiori di BDE - 154 i livelli di BDE -99 sono, invece, abbastanza costanti in tutti campioni.

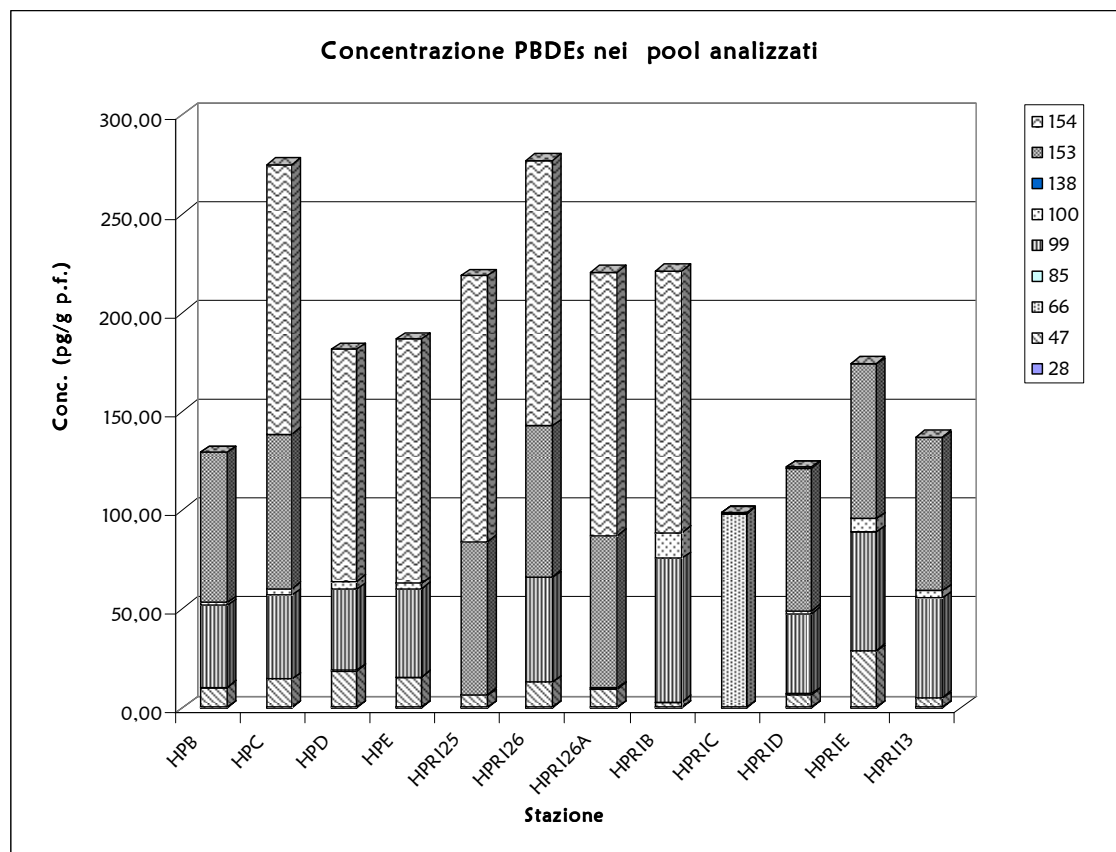


Figura 4.3.3 –Concentrazione di PBDEs determinati in ogni campione di Krill

Questa variabilità potrebbe essere legata a due principali fattori : il primo è che l'adsorbimento di inquinanti è legato all'età dell'animale analizzato, al suo contenuto lipidico, alla sorgente di cibo (Cucchiolo et al., 2004) e, essendo i nostri campioni, pool composti di *Euhasia superba* i dati possono essere soggetti a questa indeterminazione . Il secondo fattore potrebbe essere legato alla presenza di sorgenti localizzate e vicine di questi inquinanti o, più probabilmente, di inquinanti a più alto grado di bromurazione (BDE 209) di cui questi sono i principali prodotti di degradazione. E' stato osservato che le basi di ricerca attive in Antartide stanno contribuendo significativamente alla contaminazione locale da PBDEs infatti i livelli di background determinati nel continente antartico relativamente a questa classe di composti sono in crescita (Nasha et al.,2008) . Questa ipotesi è stata recentemente supportata da uno studio di Hale et al. (2008) che ha determinato livelli elevati di PBDEs in campioni di polvere prelevati all'interno di Mc Murdo station e nei fanghi

derivanti dall'impianto di depurazione della medesima base. Inoltre, negli ultimi anni, il continente Antartico sta diventando non più solo una meta scientifica ma anche turistica e anche questo fattore può giocare un certo ruolo nella distribuzione di questa classe d'inquinanti.

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI

5. CONCLUSIONI

Le tecniche di campionamento e analisi apprese, la trattazione dei dati utilizzata e l'attività di ricerca svolta in questo triennio sono riassunte in una serie di pubblicazioni scientifiche qui di seguito allegate.

F. Dominè, A.Cincinelli, E.Bonnaud, T. Martellini and S. Picaud. **“Adsorption of Phenanthrene on natural snow”**. Environmental Science and Technology 2007,41, 6033-6038.

Il manto riveste una particolare importanza nello studio di inquinanti persistenti in generale e di inquinanti volatili in particolare. Infatti, sono molti i processi che si instaurano all'interfaccia tra il manto nevoso stesso e l'atmosfera; gli studi fino ad ora svolti sull'argomento sono partiti dal presupposto che gli inquinanti fossero incorporati dalla neve mediante processi di adsorbimento che coinvolgevano la sua superficie. In questo studio è stata per la prima volta messa in relazione sperimentalmente la concentrazione degli inquinati adsorbiti sul manto con la superficie specifica della neve (SSA) e in particolare, mediante un esperimento di laboratorio, è stato studiato l'adsorbimento di fenantrene su neve naturale. I risultati ottenuti con tale esperimento sono stati dunque applicati a campioni di manto nevoso artici e subartici ed hanno permesso di comprendere più approfonditamente i meccanismi di scambio che si instaurano tra la neve e lo strato limite.

A. Cincinelli, T.Martellini, M. Del Bubba, S. Corsolini, N. Borghesi and R.M. Dickhut **“Organochlorine pesticides in air, water and krill from the Ross sea area (Antarctica)”** , Submitted to Environmental Pollution

In questo lavoro sono state poste in relazione le concentrazioni di HCB e α e γ HCH determinate in campioni di aria, acqua marina e krill raccolti tra novembre 2003 e gennaio 2004 nella zona costiera del mare di Ross (Antartide). I dati ottenuti in questo studio hanno mostrato un declino medio delle concentrazioni di HCB e HCHs determinate in campioni di aria e acqua prelevati in precedenti campagne antartiche. E' stato valutato il rapporto esistente tra le concentrazioni dei due principali isomeri di HCH che ha mostrato una prevalenza dell'isomero γ ad indicare emissioni recenti di questo inquinante provenienti da zone dell'emisfero sud dove questo è ancora oggi in uso. Sono stati, inoltre, studiati i flussi di scambio aria –acqua per gli inquinanti esaminati. Le concentrazioni di HCHs in campioni di krill sono risultate molto ben correlate con quelle determinate nei campioni di acqua a suggerire una bioconcentrazione di questo inquinante e un' uptake diretto degli HCHs dall'acqua di mare.

.

A. Cincinelli, M. Del Bubba, T.Martellini, A. Gambaro and L.Lepri. **“Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy)”**. Chemosphere 2007, 68, 472-478

In questo lavoro sono state analizzate le concentrazioni di Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) e idrocarburi alifatici in campioni di aria (fase gassosa + particolato) prelevati nel 2002 nella zona di Prato, un'area urbana e industrializzata. In questo studio oltre a valutare le concentrazioni dei singoli inquinanti è stata valutata anche la loro distribuzione tra la fase gassosa e la fase particolata. Sono stati calcolati i principali rapporti diagnostici tra i singoli IPA ed è stata effettuata un'analisi in componenti principali (PCA) per poter risalire alle principali sorgenti di questi inquinati. Sono stati calcolati inoltre i fattori di tossicità equivalente (TEF) per poter valutare il potenziale rischio tossicologico correlato ai dati presi in esame. I dati ottenuti sono stati comparati con quanto ottenuto in zone urbane in altri paesi europei.

A. Cincinelli, T. Martellini, M. Del Bubba, L. Misuri, S. Laschi, M. Giannoni, L. Lepri. **“Distribution and levels of brominated diphenyl ethers in sewage sludge in Italy”**. Organohalogen Compounds 2008, 70, 2276-2279

In questo studio è stato posto l'accento su una classe di POPs emergenti, i polibromodifenileteri. Tali composti sono stati usati per anni (e in alcuni casi, come quello del BDE-209, lo sono tutt'oggi), come ritardanti di fiamma e diventati inquinanti ubiquitari essendo ormai presenti in tutti i comparti ambientali. Tra le principali sorgenti ambientali di questi composti sono stati evidenziati gli impianti di trattamento delle acque reflue. Durante il trattamento delle acque tali composti, a causa delle loro caratteristiche chimico-fisiche, tendono a ripartirsi principalmente nel materiale particolato e nei fanghi di depurazione; questi ultimi sono talora inceneriti e talora riutilizzati come concime nelle campagne, risulta dunque importate l'analisi di questa matrice ambientale. In questo lavoro sono riportati i risultati relativi alle concentrazioni di polibromodifenileteri determinate in campioni di fango prelevati in tre impianti toscani che ricevono un differente tipo di refluo (civile e civile + industriale) e contano un numero di abitanti equivalenti in numero variabile. Sono state riscontrate concentrazioni notevoli di tutti i congeneri BDE 47,99,100 e 209. I dati ottenuti sono stati confrontati con quanto determinato in altri impianti in Europa.

T. Martellini, A. Cincinelli, M. Del Bubba, L. Misuri, E. Guerriero, G. Saviano, L. Piga, V. Giancontieri, A. Manni. **“Natural zeolites for PBDEs removal from municipal wastewater effluents”**, Organohalogen Compounds 2008, 70, 2280-2283

In questo studio è stato valutato l'effetto degli zeoliti sulla rimozione di polibromodifenileteri da acque derivanti da processi di depurazione. L'esigenza di trovare nuovi metodi per implementare le capacità depurative degli impianti nasce dal fatto che una recente direttiva Europea ha posto i PBDE tra le sostanze prioritarie e una proposta di direttiva del 2007 ha fissato dei limiti per la loro concentrazione in acqua pari a 0.2 ng/L per i composti appartenenti alla miscela penta (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-153 and BDE-154). Gli zeoliti sono normalmente utilizzati per il controllo di odori o di sostanze gassose come composti organici volatili, ammoniaca, H_2S in impianti di depurazione. Alcuni studi hanno mostrato la capacità di zeoliti contenenti tufo nel rimuovere composti quali IPA e diossine da impianti di trattamento rifiuti. In questo studio sono stati fatti dei test di laboratorio per valutare la capacità di rimozione di PBDEs dalle acque reflue. I campioni sono stati analizzati prima del trattamento con zeoliti e dopo essere stati posti in contatto con gli zeoliti per tempi diversi. I risultati hanno mostrato una notevole efficienza di rimozione da parte dello zeolite già dopo un tempo di contatto di 4 ore.

A.M.Stortini, T.Martellini, M. Del Bubba, L. Lepri, G. Capodaglio, A. Cincinelli **“n-alkanes, PAHs and surfactant in the sea surface microlayer and sea water sample of the Gerlache Inlet sea (Antarctica)”**, In press Microchemical Journal, Special Issue: Polar Chemistry

Il microstrato marino (SML) è lo strato compreso tra l’oceano e l’atmosfera con uno spessore compreso tra i 40 e i 100 μm ; la sua importanza risiede nel fatto che è un ecosistema complesso e unico che comprende una serie di sottostrati ciascuno con le sue proprietà fisiche, biologiche e chimiche. In questo lavoro sono presentati i risultati relativi alle concentrazioni di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e idrocarburi alifatici (n-alcani) in campioni di microstrato marino e acqua marina subsuperficiale (SSW) raccolti a Gerlache Inlet Sea (Antartide) durante la spedizione italiana in Antartide 2000-2001.

Lo scopo di questo studio è stato quello non solo di fornire il valore di concentrazione degli inquinanti in questione in campioni di SML e SSW ma anche quello di identificare le loro potenziali sorgenti e la ripartizione tra la fase disciolta e particolata. In questo lavoro è stata inoltre cercata una correlazione tra il fattore di arricchimento degli acidi fulvici (FA) e gli inquinanti sopra citati; FA gioca un ruolo molto importante nel legare inquinanti organici e inorganici, influenzando il loro scambio tra aria e acqua.

A. Cincinelli, T.Martellini, L.Bittoni, A. Russo, A. Gambaro and L.Lepri
“Natural and anthropogenic hydrocarbons in the water column of the Ross Sea (Antartica)”, Journal of marine system 2008, 73, 208-220

In questo studio si riportano i risultati ottenuti dall'analisi dei campioni della campagna oceanografica condotta nel mare di Ross tra Dicembre 2000 e Febbraio 2001. Sono state determinate le concentrazioni di n-alcani e IPA in a differenti profondità; al fine di analizzare più approfonditamente i risultati ottenuti sono stati valutati i profili verticali di temperatura , pressione , salinità e fluorescenza. Sono stati studiati i profili dei n-alcani sia nella fase particolata che nella fase disciolta, quest'ultima è risultata caratterizzata particolarmente da composti con un numero di carboni compresi tra 16 e 32 mentre la fase particolata è risultata dominata dai composti con un numero di carboni compreso tra C23 e C34. Sono stati valutati i parametri diagnostici CPI e Pr/Ph che hanno indicato una sorgente biogenica per questa classe di composti. La correlazione dei dati di concentrazione con i dati di salinità ha mostrato che in campioni con salinità maggiore corrispondeva una presenza a più elevate concentrazioni di alcani pesanti. Le concentrazioni di IPA sono risultate in generale basse e non hanno mostrato particolari profili di concentrazione .

CAPITOLO 6

BIBLIOGRAFIA

6. BIBLIOGRAFIA

- Agrell C., Ter Schure A.F.H., Svedere J., Bokenstrand A., Larsson P., Zegers B.N. (2004) "PBDEs at a solid waste incineration plant I: atmospheric concentration." *Atmospheric Environment* 38:5139-5148
- Albert M. and Shultz E. (2002) "Snow and firn properties and transport processes at summit, Greenland". *Atmospheric Environmental* 36: 2789–2797.
- Alee M., Arias P., Sjodin A., Bergman A. (2003) " An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release." *Environmental International*, 29 :683-689.
- Allsopp M., Santilli D., Johnston P., Stringer R. (1999) "The tip of the iceberg. State of knowledge on persistent organic pollutants in Europe and the Arctic" Primavera, Amsterdam.
- Altschuh J., Brüggemann R., Santl H., Eichinger G. and Pringer O.G. (1999). Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: experimental determination and comparison of estimation methods. *Chemosphere* 39: 1871–1887.
- Atlas, E.; Giam C.S. (1989) Sea-air exchange of high molecular weight synthetic organic compounds: results from the SEAREX Program. In: *Chemical Oceanography*, Riley, J.P.; Chester, R.; Duce, R.A. (eds), 10: 340-378. Academic Press, London.
- Bacci E. (1994) "Value and limitations of evaluative models in field situations". In Renzoni A., Mattei N., Lari L., Fossi M.C., " Contaminants in the environment: a multidisciplinary assessment of risk to man and other organisms" Boca Raton, Lewis Publishers: 3-16
- Bailey R.E. (2001) "Global hexachlorobenzene emissions." *Chemosphere*, 43: 167-182.
- Barber J.L, Sweetman A.J., Van Wijk D., Jones K.C. (2005) "Hexachlorobenzene in the global environment: emissions, levels, distribution, trends and processes." *Science of the Total Environment*, 349:1-44.
- Bard S.M. (1999). "Global transport of anthropogenic contaminants and the consequences for the arctic ecosystem". *Marine Pollution Bulletin*, 38 n°. 5: 356-379.

- Bargagli R. (2005) “Antarctic Ecosystems. Environmental contamination, climate change, and human impact” Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Baroni C. (2001) “Antartide.Terra di scienza e riserva anturale” Terra Antartica Publication.
- Barrie L.A., Gregor D., Hargrave B., Lake R., Shearer R., Tracey B. E Bidleman T., (1992). “Arctic contaminants: Sources, occurrence and pathways.” The science of the Total Environment, 122:1-74.
- Barrie L.A.; Macdonald R.; Bidlemann T.; Diamond M.; Gregor D.; Semkin, R.; Strachan, W.; Alae, M.; Buckus, S.; Bewers, M.; Gobeil, C.; Halsall, C.; Hoff, J.; Li, A.; Lockhart, L.; Mackay, D.; Muir, D.; Pudykiewicz, J.; Reimer, K.; Smith, J.; Stern, G.; Schroeder, W.; Wagemann, R.; Wania, F.; Yunker, M. (1997) “Sources, occurrence and pathways.” In: Jensen, J.; Adare, K.; Shearer, R. (eds), Canadian Arctic Contaminants Assessment Report. Chapter 2. Ottawa, Indian and Northern Affairs, Canada. 25-182.
- Benezet H.J. and Matsumura F. (1973). “Isomerization of γ -HCH to α -HCH in the environment”. Nature 243: 480-481.
- Bergander, L., Kierkegaard, A., Sellström, U., Wideqvist, U., de Wit, C., (1995). Are brominated flame retardants present in ambient air?” Poster. In: 6th Nordic Symposium on Organic Pollutants, Smygehuk, September 17–20.
- Bi X., Sheng G., Peng A.P., Zhiquiang Z., Jiamo F. (2002) “Extractable organic matter in PM10 from LiWan district of Guangzhou City, PR China”. The Science of Total environment 300: 213-228.
- Bidleman, T.F., Falconer, R.L. And Walla, M.D. (1995). “Toxaphene and other organochlorine compounds in air and water at Resolute Bay, N.W.T., Canada”. The science of the Total Environment. 160/161:55-63.
- Bidlemann T.F.; Walla M.D.; Roura R.; Carr E.; Schmidt S. (1993). “Organochlorine pesticides in the atmosphere of the Southern Ocean and Antarctica, January-March 1990”. Marine Pollut. Bull. 26 : 258-262.
- Bintein S. And Devillers J. (1996). “Evaluating the environmental fate of lindane in France”. Chemosphere 32 (12) : 2427-40.
- Birnbaum L.S., Staskal D.F. (2004) “Brominated flame retardants: cause for concern?” Environmental Health Perspectives, 112 : 9-17.

- Blais J.M., Schindler D.W., Muir D.B., Donald D.B. and Rosenberg B. (1998). "Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada". *Nature* 395: 585-588.
- Blus L.J., Gish C.D., Belisle A.A, Proutry R.M. (1972) "Logarithmic relationship of DDE residues to eggshell thinning" 235 : 376-377
- Booij, K.; Van Drooge B.L. (2001) "Polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene in atmosphere, sea-surface microlayer, and water measured with semi-permeable membrane devices (SPMDs)." *Chemosphere* 44: 91-98.
- Breivik J., Pacyna J.M., Muench J. (1999). "Use of α -, β and γ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996". *The science of the Total Environment* 239: 151-163
- Brubaker W.W.; Hites R.A. (1998) "OH reaction kinetics of gas-phase α - and γ -hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene." *Environmental Science & Technologies* 32, 766-769.
- Buser H.J. (1995) "DDT, a potential source of environmental tris(4-chlorophenyl)methane and tri(4-chlorophenyl)methanol". *Environmental Science & Technology*, 29:2133-21
- Butt C.M., Diamond M.L., Truong J.L. (2004). "Spatial Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Southern Ontario As Measured in Indoor and Outdoor Window Organic Films". *Environmental Science & Technology*, 38 (3), 724-731,
- Cabanes A., Legagneux L. and Dominé F. 2003. Rate of evolution of the specific surface area of surface snow layers. *Environmental Science & Technology*, vol. 37, n°. 4: 661-666.
- Calamari D., Bacci E., Focardi S., Gaggi S., Morosini M. and Vighi M. (1991). "Role of plant Biomass in the global environmental partition of chlorinated hydrocarbons". *Environmental Science & Technology*, vol. 25, n°. 8: 1489-1495.
- Camarero L., Catalan J., Pla S., Rieradevall M., Jimenez M., Prat N., Rodriguez A., Encina L., Cruz-Pizarro L., Sanchez Castillo P., Carrillo P., Toro M., Grimalt J., Berdie L., Fernandez P. and Vilanova R. (1995). "Remote mountain lakes as indicators of diffuse acidic and organic pollutions in the Iberian Peninsula (AL:PE 2 studies)". *Water Air and Soil Pollutions*, 85: 487-492.

- Carrera G., Fernandez P., Vilanova R., Grimalt J.O. (1998). "Analysis of trace polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds in atmospheric residues by solid-phase disk extraction". *Journal of Chromatography A*, 823, Issues 1-2: 189-196
- Carrera G., Fernandez P., Vilanova R.M. and Grimald J. O. (2001). "Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas". *Atmospheric Environment*, 35: 245-254.
- Chaix L., Ocampo J. and Dominé F. (1996). "Adsorption of CH₄ on Laboratory-Made Crushed Ice on natural Snow at 77 K Atmospheric implications". *Comptes Rendus Del Academie Des Sciences Series II Fasc. A*, 322: 609.
- Cincinelli A., Del Bubba M., Martellini T., Gambaro A., Lepri L. (2007) "Gas-particle concentration and distribution of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy)". *Chemosphere*, 68 (3): 472-478
- Colbeck S.C. (2001). "Sintering of unequal grains". *Journal Applied Physics*, Vol. 89 (8): 4612-4618.
- Conklin M.H. and Bales R.C. (1993). "SO₂ uptake on ice spheres: liquid nature of ice-air interface". *Journal Geophysic Res.*, 98: 16851-16855.
- Corsolini S., Covaci A., Ademollo N., Focardi S., Schepens P. (2006) " Occurence of organochlorine pesticides (OPCs) and their enantiomeric signatures, and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Adelie penguin food web, Antartica". *Environmental Pollution* 140 : 371-382
- Corsolini, S.; Romeo, T.; Ademollo, N.; Greco, S.; Focardi S. (2001) "POPs in key species of marine Antarctic ecosystem". *Microb. J.* 73, 187-193.
- Cuchiolo A., Dickhut R., Cochran M., Ducklow H. (2004) "Persistent Organic Pollutants at the Base of the Antarctic Marine Food Web". *Environmental Science & Technology*, 38, 3551-3557
- Da Rosa M.B., Kruger H.U., Thomas S., Zetzsch C. (2002) "Photolytic debromination and degradation of decabromodiphenylether, an exploratory kinetic study in toluene." *Fresenius Environmental Bullettin* 12
- Dachs J., Lohamann R., Ockenden W.A., Mejanelle L., Eisenreich S.J., Jones K. (2002) "Ocean biogeochemical controls on global dynamics of persistent organic pollutants". *Environmental Science & Technology*, 36, 4229-4237

- Daly G.L. and Wania F. (2004). "Simulating the influence of snow on the fate of organic compounds". *Environmental Science & Technology*, 38: 4176-4186.
- Daly G.L. and Wania F. (2005). "Organic contaminants in mountains". *Environmental Science & Technology*, 39: 385-398.
- Datta S., Ohshima K., Dunlap D.Y. and Matsumura F. (1999). "Evidence for organochlorine contamination in tissues of salmonids in Lake Tahoe". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 42: 94-101.
- De Wit C. (2000). "Brominated flame retardants. Report 5065". Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm, Sweden.
- De Wit C. A., Alaee M., Muir D. C.G. (2006). "Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic". *Chemosphere*, 64(2): 209-233
- Dickhut R.M. , Cincinelli A. , Cochran M. And Ducklow H.W. (2005). " Atmospheric Concentrations and Air-Water Flux of Organochlorine Pesticides along the Western Antarctic Peninsula " *Environmental Science & Technology* 39,465-470.
- Dominé F., Cabanes A., Taillandier A.S. and Legagneux L. (2001). "Specific Surface Area of snow samples determined by CH₄ adsorption at 77 K and estimated by optical microscopy and scanning electron microscopy". *Environmental Science & Technology*, 35: 771-780.
- Dominé F., Cincinelli A., Bonnaud E., Martellini T., Picaud S. (2007). "Adsorption of Phenanthrene on natural snow". *Environmental Science and Technology* 41, 6033-6038.
- Ecobichon D.J. (1991) "Toxic effects of pesticides". In Amdur M.O., Doull J., Klaassen C.D. "The basic science of poisons ". Pergamon Press, New York, pp.565-622.
- Eisenreich S.J.; Looney B.B.; Thornton J.D. (1981) "Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem." *Environ. Sci. Technol.* 15, 30-38.
- Eisenreich S.J.; Strachan W.M.J. (1992) "Estimating atmospheric deposition of toxic substances to the GreatLakes" - An update: Proceedings of a workshop, Burlington, 31 January-2 February 1992. Burlington, Ontario, Canada Centre for Inland Waters.
- Eriksson, J., Jakobsson E., Marsh G. , Bergman Å.. (2001). "Photo decomposition of brominated diphenyl ethers in methanol/water. Abstracts. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants". BFR 2001 Stockholm. May 14-16. Stockholm University, Sweden. : 203-206.

- Federov L.A.(1993) "Ecological problems in Russia caused by dioxin emissions from chemical industry" *Chemosphere*, 27: 91-95.
- Fernandez P. and Grimalt J.O. (2003). "On the global Distribution of Persistent Organic Pollutants". *Chimia*, 57: 514-521.
- Finizio A., Villa S., Raffaele F. and Vighi M. (2006) Variation of POP concentrations in fresh-fallen snow and air on an Alpine glacier (Monte Rosa). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63: 25-32.
- Franz T.P. and Eisenreich S.J. (1998) "Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota". *Environmental Science & Technology*, 32: 1771-1778.
- Frederiksen M., Vorkamp K., Thomsen M., Knudsen L.E. (2008). "Human internal and external exposure to PBDEs – a review of level sources". *International journal of hygiene and environmental health* - In press
- Furia L. (2002). "Metamorfismi della neve". Scuola interregionale alpinismo SCI Alpinismo LPV (Scuola Tita Piaz).
- Gerecke A.C., Schmidt P., Bogdal C., Koheler M., Zennegg M., Hebb N.V. (2008). "Brominated Flame Retardants – Endocrine disrupting chemicals in the Swiss Environment". *Chimia* 62(5), 352-357.
- Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M., Stephanou E.G. (1996). "Organic aerosols in eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories" *Org. geochem.*, 25(12): 79 -96.
- Gouin T., Thomas G.O., Chaemfa C., Harner T., Mackay D., Jones K.C.(2006) "Concentrations of PBDEs in air from Southern Ontario: implications for particle-bound transport". *Chemosphere*, 64 (2), 256-261
- Grimmer G., Jacob J., Naujack K.W. (1983) "Profile of polycyclic aromatic compounds from crude oils-inventory by GC-MS". *PAHs in environmental materials, part 3. Frezenius Z. Analytical Chemistry* 316: 29 – 36.
- Gss K.U., (1993). "Adsorption of Organic Vapors on Ice and Quartz Sand at Temperatures Below 0 C°". *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2826-2830.
- Gupta R.S., Sakar A. And Kureishey "PCBs and Organochlorine Pesticides in Krill, birds and Water from Antarctica". *Deep-Sea Research* 2, 43: 119 -126.

- Gustafsson, K., Björk, M., Burreau, S., Gilek, M., (1999). "Bioaccumulation kinetics of brominated flame retardants (polybrominated diphenyl ethers) in blue mussels (*Mytilus edulis*)". *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 1218–1224.
- Hale R.C., La Guardia M. J., Harvey E., Gaylor M. O., Mainor T. M. (2006). "Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media" *Chemosphere*, 64 (2):181-186
- Halsall C.J., Bailey R., Stern G.A., Barrie L.A., Fellin P., Muir D.C.G., Rosenberg B., Rovinsky F.Y., Pastukhov B. (1998). "Multiyear observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere". *Environmental Pollution* 102: 1-62
- Halsall C.J., Bailey R., Stern G.A., Barrie L.A., Muir D.C.G., Fellin P., Rosenberg B., Rovinski F.Ya., Kononov E.Ya. , Pastukhov B.V.(1998). " Multi-year observations of organohalogen pesticides in the arctic atmosphere". *Environmental Pollution*, 102: 51-62.
- Halsall C.J., Barrie L.A., Fellin P., Muir D.C.G., Billek B.N., Lackhart L., Rovinsky F.Ya, Kononov E. Ya., Pastukhov B (1997) "Spatial and temporal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic atmosphere." *Environmental Science & Technology* 31: 3593-3599.
- Hanot L. and Dominé F. (1999). "Evolution of the Surface Area of a snow layer". *Environmental Science & Technology*, 33: 4250-4255.
- Hardy M.L., (2002). "A comparison of the properties of the major commercial PBDPO/PBDE product to those of major PBB and PCB products". *Chemosphere* 46 (5), 717–728.
- Hargrave B., Vass W., Erickson P., and Fowler B. (1988). "Atmospheric transport of organochlorines to the arctic ocean". *Tellus*, 40(B): 480–493.
- Hargrave B.T.; Vass W.P.; Erickson P.E.; Fowler B.R. (1989) "Distribution of chlorinated hydrocarbon pesticides and PCBs in the Arctic Ocean". *Canad. Tech. Rep. Fish. Aquatic. Sci.* 1644, ix + 224.
- Harner, T., Kylin, H., Bidleman, T.F. and Strachan, W.M.J. (1999). "Removal of α - and γ -hexachlorocyclohexane and enantiomers of α -hexachlorocyclohexane in the eastern Arctic Ocean". *Environmental Science & Technology*, 33: 1157-1164.

- Hayakawa K., Takatsuki H., Watanabe I., Sakai S. (2004). "PBDEs , PBDD/fs and MoBPXDD/Fs in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan." *Chemosphere*
- Haynes D., Tro N., and George S. (1992). "Condensation and evaporation of h₂o on ice surfaces". *Journal of Physical Chemistry*, 96: 8502–8509.
- Hellstrom A., Kylin H., Strachan W.M. J. and Jensen S. (2004). "Distribution of some organochlorine compounds in pine needles from Central and Northern Europe". *Environmental Pollution*, 128: 29-48.
- Herbert B.M.J., Halsall C.J., Jones K.C., Kallenborn R. (2006) "Field investigation into the diffusion of semi-volatile organic compounds into fresh and aged snow" *Atmospheric Environment*, 40 (8): 1385-1393.
- Herbert B.M.J., Villa S. and Halsall C.J. 2006. "Chemical interactions with snow: Understanding the behaviour and fate of semi-volatile organic compounds in snow". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63: 3-16.
- Hickie B.E., McCarty L.S. and Dixon D.G. (1995). "A residue-based toxicokinetic model for pulse-exposure toxicity in aquatic systems". *Environmental Toxicology Chemistry*, 14 : 2187-2197.
- Hoff J.T., Mackay D., Wania F. and Jia C.Q. (1998). "The effect of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals". *Environmental Pollution*, 102: 25-41.
- Hoff J.T., Wania F., Mackay D. and Gilham R. (1995). "Sorption of non-polar organic vapors by ice and snow". *Environmental Science & Technology*, 29: 1982-1989.
- Hoff R.M., Muir D.C.G. And. Grift N.P. (1992). "Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in air in Southern Ontario. 1. Air concentration data." *Environmental Science & Technology* 26 : 1793-1798.
- Hoff R.M., Muir D.C.G. and Grift N.P. (1992b). „Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario. 2. Atmospheric transport and sources". *Environmental Science & Technology* 26: 276-283.
- Howard P.H. (1991). "Hexachlorobenzene. In: Handbook of environmental fate and exposure for organic chemicals." Vol. I. Large Production and Priority Pollutants. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, pp. 351-359

- Hua I., King N., Jafvert C.T., Febrega-Duque J.R. (2003). "Heterogeneous photochemical reactions of decabromodiphenyl ether". *Environmental Toxicology and Chemistry* 22 (4): 798–804.
- Ikonomou M.G., Rayne S., Addison R.F., (2002). "Exponential increases of the brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000". *Environmental Science & Technology* 36 (9): 1886–1892.
- Iwata H., Tanabe S., Ueda K., Tatsukawa R. (1993). "Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate." *Environmental Science & Technology* 27: 1080-1098.
- Jacoff F.S., Scarberry R., Rosa D., (1998) "Source assessment of hexachlorobenzene from the organic chemical manufacturing industry." In Morris C.R., Cabral J.P.R. "Hexachlorobenzene: proceedings of an international symposium." IARC Sci. Publ, 77:31-37.
- Jantunen L.M. and Bidleman T.F. (2000). "Temperature dependent Henry's law constant for technical toxaphene". *Chemosphere, Global Change Science* 2: 225–231.
- Jantunen L. E Bidleman T.F. (1995) "Reversal of the air-water gas exchange direction of hexachlorocyclohexanes in the Bering and Chukchi seas, 1993 versus 1998." *Environmental Science and Technology* 29:1081-1089
- Jantunen L. E Bidleman T.F. (1996) "Air-water exchange of hexachlorocyclohexane (HCHs) and the enantiomers of HCH in arctic regions." *Journal of Geophysical Research*
- Jantunen L. E Bidleman T.F. (1998) "Organochlorine pesticides and enantiomers of chiral pesticides in Arctic Ocean water." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 35:218-228.
- Jantunen L., Henrik Kylin E Bidleman T.F. (2004) "Air-water exchange of hexachlorocyclohexane enantiomers in the South Atlantic Ocean and Antarctica." *Journal of Geophysical Research*
- Jones K.C., De Voogt P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): State of the science. *Environmental Pollution* 100: 209-221
- Jurado E., Jaward F., Lohmann R., Jones K.C., Simo' R., Dachs J. (2005) "Wet deposition of persistent organic pollutants to the global oceans." *Environmental Science & Technology*, 39: 2426-2435.

- Kallenborn R. (2006). "Persistent organic pollutants (POPs) as environmental risk factors in remote high-altitude ecosystems". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63: 100-107.
- Kallenborn R., Ohmura M., Wynn-Williams D.D., Schlabach M., Harris J. (1998). "Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica". *Science of Total Environment* 220
- Kannan K.; Tanabe S.; Williams, R.J.; Tatsukawa, R. (1994a) "Persistent organochlorine residues in human foodstuffs from Australia, Papua New Guinea and the Solomon Islands: contamination levels and human dietary exposure". *Science of Total Environment* 153, 29-49.
- Kannan K.; Wolff, M.S.; Hiatt, R.A.; Vogelman, J.; Orentreich, N. (1994b). "Breast cancer and serum organochlorine residues in fish in tropical Asia and Oceania". *Environmental Science & Technology* 29: 2673-2683.
- Karlsson H.; Muir D. C. G.; Teixeira C. F.; Burniston D. A.; Strachan W. M. J.; Hecky R. E.; Mwita J.; Bootsma H. A.; Grift N. P.; Kidd K. A.; Rosenberg B (2000) "Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa." *Environmental Science & Technology* 34(21): 4490-4495.
- Kawano M., Tanabe S., Inoue T., Tatsukawa R. (1985). "Chlordane compound found in the marine atmosphere from Southern Hemisphere". *Trans. Tokyo Univ. Fisheries*
- Knight, C.A. (1996). "Surface layers on ice". *Journal. Geophysic. Res.*, 101: 12921-12928.
- Kucklick J.R., Hinckley D.A. and Bidleman, T.F. (1991). "Determination of Henry's law constants for hexachlorocyclohexanes in distilled water and artificial seawater as a function of temperature". *Marine Chemistry* 34: 197-209.
- Lakaschuss, Weber K., Wania F., Bruhn R., Schrems O. (2002). "The Air-Sea Equilibrium and Time Trend of Hexachlorocyclohexanes in the Atlantic Ocean between the Arctic and Antarctica". *Environmental Science & Technology* 36: 138-154.
- Lane D.A., Johnson N.D., Hanley M.J.J., Schroeder W.H. and Ort D.T. (1992). "Gas- and particle-phase concentration of Hexachlorocyclohexane and Hexachlorobenzene in Ontario air". *Environmental Science & Technology* 26: 126-132.

- Larsson P. E Okla L. (1989). "Atmospheric transport of chlorinated hydrocarbons to Sweden in 1985 compared to 1973." *Atmospheric Environment* 23:1699-1711
- Larsson P., Jarnmark C., Sodergren A. (1992). "PCBs and chlorinated pesticides in the atmosphere and aquatic organisms of Ross Island, Antarctica". *Mar. Pollut. Bull.* 25
- Law, Colin R. J., Allchin R., De Boer J., Covaci A., Herzke D.e, Lepom P., Morris S., Tronczynski J., De Wit C. A. (2006). "Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment". *Chemosphere*, 64(2) : 187-208
- Law R.J., Alaee M., Allchin C.R., Boon J.P., Lebeuf M., Lepom P., Stern G.A., (2003). "Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife". *Environment International*, 29 (6): 757–770.
- Legagneux L., Lauzier T., Dominé F., Kuhs W., Heinrichs T. and Techmer K. (2003). "Rate of decay of specific surface area of snow during isothermal experiments and morphological changes studied by scanning electron microscopy". *Canadian Journal of Physics*, 81: 459–468.
- Legagneux, L., Cabanes A. and Dominé F. (2002). "Measurement of the specific surface area of 176 snow samples using methane adsorption at 77K". *Journal of Geophysical Research*, 107(D17): ACH 5-1, CiteID 4335, DOI 10.1029/2001JD001016.
- Lei Y.D. and Wania F. (2004). "Is rain or snow a more scavenger of organic chemicals?". *Atmosphere Environmental*, 38: 3557-3571.
- Li Y.F. (1999) "Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948 to 1997." *Science of Total Environment* 232: 121-158
- Li Y.F., Cai D.J. and Singh A. (1998). "Technical hexachlorocyclohexane use trends in China and their impact on the environment". *Arch. Environmental Contamination Toxicology* 35:688-697.
- Li Y.F., Mcmillan A. and Scholtz M.T. (1996). "Global HCH usage with 1° x 1° longitude/latitude resolution". *Environmental Science & Technology* 30: 3525-3533.
- Li Y.F., Scholtz T., Van Heyst (2003). "Global gridded inventories of b-HCHs". *Environmental Science & Technology* 27:3493-3489
- Loganathan B.G., Tanabe S., Hidaka Y., Kawano M., Hidaka H., Tatsukawa R. (1993). "Temporal trends of persistent organochlorine residues in human adipose tissue from Japan, 1982-1985." *Environmental Pollution*, 81: 31-39.

- Looser R.; Froescheis O.;Cailliet G.M.; Jarman W.M.; Ballschmiter K. (2000). "The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part II: Organochlorine pesticides in surface and deep-sea dwelling fish of the North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California)". *Chemosphere*, 40: 661-670.
- Mackay D. And Leinonen P.J. (1975). "Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere." *Environmental Science & Technology*, 9: 1178-1180.
- Manchester-Neesvig J.B., Valters K., Sonzognii W.C., (2001). "Comparison of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Lake Michigan salmonids". *Environmental Science & Technology*, 35 (6): 1072–1077.
- Manzoni M. (2001) "La natura dell'Antartide" Ed. Sprinter - Verlag, Milano.
- Marrero T. and Mason E. (1972). "Gaseous diffusion coefficients". *Journal of Physical Chemistry Referencial Data* 1: 3–118.
- Marshall Wa (1996). " Biological particles over Antarctica". *Nature* 1996; 383-680.
- Meijer S.N., Ockenden W.A., Steinnes E., Corrigan B.P., Jones K.C. (2003a). "Spatial and temporal trends in Norwegian and UK background air: implications for global cycling". *Environmental Science & Technology*, 37: 454-461.
- Mill T. And Haag W. (1986) "The environmental fate of hexachlorobenzene". In: Morris, C.R.; Cabral, J.R.P. (eds), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*. IARC Sci. Publ. 77. Lyon, 61-66.
- Miller E.K., Panek J.A., Friedland A.J., Kadlecck J.A. and Mohnen V.A. (1993). "Atmospheric deposition to a high-elevation forest at Whiteface Mountain, NY". *Tellus Ser. B Chemical and Physical Meteorology*, 45: 209-227.
- Moisey J., Fisk A.T., Hobson K.A., Norstrom, R.J., (2001). "Hexachlorocyclohexane (HCH) isomers and chiral signatures of α -HCH in the arctic marine food web of the Northwater Polynya". *Environmental Science & Technologies* 35 :1920-1927.
- Montone R.C., Taniguchi S., Boian C., Webwr R.R. (2005). "PCBs and chlorinated pesticides (DDTs, HCHs and HCB) in the atmosphere of the southwest Atlantic and Antartic oceans".
- Nasha S.M., Poulsena A.H., Kawaguchib S., Vetterc W., Schlabachd M. (2008) "Persistent organohalogen contaminant burdens in Antarctic krill (*Euphausia superba*)

- from the eastern Antarctic sector: A baseline study” in press Science of Total Environment
- Nenow D. (1984). “Surface Premelting. Progress in Crystal Growth Characterization”, Vol. 9, no. 3-4: 185-225.
 - Oheme M. (1991b). “Further evidence for long-range air transport of polychlorinated aromates and pesticides: North America and Eurasia to Artic.” Ambio 20: 293-297
 - Oheme M. (1991a). “Dispersion and transport paths of toxic persistent organochlorines to the artic-levels and consequences”. Science of Total Environment 106: 43-53
 - Oheme M. And Ottar B. (1984). “The long range transport of polychlorinated hydrocarbons to the Artic”. Geoph. Res. Lett. 11: 1133-1136
 - Orem M.W. and Adamson A.W. (1969). “Physical adsorption of vapour on ice. II. n-alkanes”. Journal of Colloid and Interface Science 31: 278-286.
 - Pacyna J.M And Oheme M. (1988). “Long range transport of some organic compounds to the Norwegian Artic.” Atmospheric Environment 22: 243-257.
 - Palm A., Cousins I.T, Mackay D., Tysklind M., Metcalfe C., Alee M. (2002) “Assessing the enviromental fate of chemicals of emerging concern: a case study of the polybrominated diphenyl ethers.” Environmental Pollution, 117:195-213.
 - Peterson R.E., Sauer P.J.J., Seegal R.F., Smits Van Proije A.E., Touwen B.C.L, Weisglas-Kuperus N., Winneke G. (1995) “Functional aspects of developmental toxicity of plychlorinated aromatic hydrocarbons in experimental animals and human infants” European Journal of Pharmacology, 293: 1-40.
 - Peterson R.E., Theobald H.M., Kimmel G.L (1993) “Developmental and reproductive toxicity of dioxins and related compounds: cross-species comparisons” Critical Rewiews in Toxicology, 23 : 283-335.
 - Raja S., Yaccone F., Ravikrishna R. and Valsaraj K. (2002). “Thermodynamic parameters for adsorption of aromatic hydrocarbon vapours at the gas-water interface”. Journal of Chemical Engineering, 47: 1213-1219.
 - Richardson S.D., Ternes T.A. (2005) “Water analysis: emerging contaminants and current issues.” Analytical Chemistry, 77:3807-3838.
 - Ritter L. , Solomon K.R., Forget J. , Stemmeroff M., O’Leary C. (1995). “Persistent Organic Pollutants An Assessment Report on: DDT- Aldrin – Dieldrin - Endrin- Chlordane - Heptachlor - Hexachlorobenzene Mirex - Toxaphene - Polychlorinated

Biphenyls Dioxins and Furans". The International Programme on Chemical Safety (IPCS) within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC)

- Roth C.M., Goss K.U. and Schwarzenbach R.P. (2004). „Sorption of diverse organic vapours to snow”. Environmental Science & Technology, 38: 4078-4084.
- SAFE S. (1993) “Development of bioassays and approaches for the risk assessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and related compounds” Environmental Health Perspectives Supplements, 101: 317-325.
- Sahsuar L., Helm P.A., Jantunen L.M. and Bidleman T.F. (2003). “Henry's law constants for α -, β -, and γ -hexachlorocyclohexanes (HCHs) as a function of temperature, and revised estimates of gas exchange in Arctic regions”. Atmosphere Environmental, 37: 983-992.
- Sanusi A., Millet M., Mirabel P. and Wortham H. (2000). “Comparison of atmospheric pesticide concentrations measured at three sampling sites: local, regional and long-range transport”. The Science of the Total Environment, 263: 263-277.
- Sarkar U.K., Basheer V.S., Singh A.K. and Srivastava S.M. (2003). “Organochlorine pesticide residues in water and fish samples: First report from rivers and streams of Kumaon Himalaya Region, India”. Bull. Environmental Contamination Toxicology, 70 : 485-493.
- Schauerte, W.; Lay, J.P.; Klin W.; Korte F. (1982) “Long-term fate of organochlorine xenobiotics in aquatic ecosystems. Distribution, residual behaviour, and metabolism of hexachlorobenzene, pentachloronitrobenzene, and 4-chloroaniline in small experimental ponds”. Ecotox. Environ. Saf., 6: 560-569.
- Schwartz S. 1986. Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems. Springer - Verlaag.
- Schwarzenbach R.P., Gshwend P.M. and Imboden D.M. (2003). “Environmental organic chemistry 2nd edition”. Wiley interscience. Hoboken USA 1313: ISBN 0-471-35053-2.
- Senthil K., Kannan K., Subramanian A.N., Tanabe S. (2001). “Accumulation of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments, aquatic organisms, bird and bird eggs and bat collected from Southern India”. Environ. Sci. and Pollution Research 8: 35-47

- Shen L., Wania F., Lei Y.D., Teixeira D., Muir D.C.G., Bidleman T.F. (2004) "Hexachlorocyclohexanes in the North America atmosphere." *Environmental Science & Technology*, 38: 965-95.
- Sittler M. (1977). "Pesticides process encyclopedia". Noyes Data Corporation, Park Ridge.
- Smith A.G. (1991) "Chlorinated hydrocarbon insecticides. Classes of pesticides." In Hayes E.J., Laws E.R., "Handbook of pesticide toxicology" Academic Press, San Diego, California, 731-915.
- Smith W.H., Hale R.C., Greaves J. and Hugget R.J. (1993). "Trace Organochlorine Contamination of the Forest Floor of the White Mountain National Forest, New Hampshire". *Environmental Science & Technology*, 27: 2244-2246.
- Söderström G., Sellström U., De Wit C.A., Tysklind M. (2004). "Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209)". *Environmental Science & Technology* 38(1): 127-132.
- Sokolov O., Abbatt J.P.D. (2002). "Adsorption to ice of n-alcohols (ethanol to 1-hexanol), acetic acid and hexanal. *Journal Physical Chemistry A*, 106: 775-782.
- Stapleton H.M., Alaee M., Letcher R.J., Baker J.E., (2004). "Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure". *Environmental Science & Technology*, 38 (1): 112–119.
- Stern G.A., Halsall C.J., Barrie L.A., Fellin P., Muir D.C.G., Rovinsky F.Ya, Kononov E. Ya., Pastukhov B (1997). "Polychlorinated biphenyls in Arctic air". *Environmental Science & Technology*, 31: 3619-3628.
- Strachan W.M.J.; Burns D.A.; Williamson M.; Bohdanowicz H. (2001) "Spatial differences in persistent organochlorine pollutant concentrations between the Bering and Chukchi Seas (1993)". *Marine Pollution Bulletin* 43, 132-142.
- Strand A. And Hov O. (1996). "A model strategy for the simulation of chlorinated hydrocarbon distribution in the global environment". *Water, Air, Soil Pollution*. 86:283-316.
- Strandberg B., Dodder N.G., Basu I., Hites R.A., (2001). "Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air." *Environmental Science & Technology* 35:1078-1083.

- Su Y., Hung H., Sverko E., Fellin P., Li H. (2007). "Multi-year measurements of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Arctic atmosphere". *Atmospheric Environment*, 41 (38):8725-8735
- Taillandier A.S., Alvarez-Aviles L., Dominé F., Simpson W.R., Houdier S., Douglas T.A., Sturm M., and Stolzberg R., (2004). "Influence of Snowpack Metamorphism on Tropospheric Chemistry" *Eos, Transactions of the American Geophysical Union Fall, 2004 Annual Meeting*, 85 (47), Abstract A11B-0052.
- Tanabe S, Sentihilkumar K, Kannan K, Subramanian A. (1998) "Accumulation features of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in resident and migratory birds from South India" . *Arch Environ Contam Toxicol*. 34:387– 97.
- Tanabe S., Hidaka H. E Tatsukawa (1983)"PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in antartic atmosphere and hydrosphere"
- Tanabe S.; Madhusree B.; Öztürk, A.A.; Tatsukawa, R.; Miyazaki, N.; Özdamar, E.; Aral, O.; Samsun, O.; Öztürk,B. (1997). "Persistent organochlorine residues in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea" *Marine Pollution Bulletin* 34, 338-347.
- Ten Hulscher Th. E.M.; Van Den Velde L.E.; Bruggeman, W.A. (1992). "Temperature dependence of Henry's law constants for selected chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons". *Environ.Toxicol. Chem.* 11, 1695-1703.
- Ter Schure A.F.H., Larsson P., Agrell C., Boon J.P. (2004). "Atmospheric transport of polybrominated diphenyl ethers and polichlorinated biphenyls to the Baltic Sea." *Environmental Science & Technology* 38: 1282-1287
- Ter Schure A.F.H., Larsson P., Merilla J., Jonsson K.I., (2002). "Latitudinal fractionation of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in frog (*Rana temporaria*). *Environmental Science & Technology*, 36 : 5057-5061
- UNEP(United Nation Environment Programme), (2002) "United Nation Environment Programme. Chemicals. Antarctica. Regional Report". Geneve
- Van Drooge B.L.; Grimalt J.O.; Garcia C.J.T.; Cuevas, E. (2001). "Deposition of semivolatile organochlorine compounds in the free troposphere of the Eastern North Atlantic Ocean". *Marine Pollution Bulletin*, 42: 628-634.

- Van Velsen F.L., Danse L.H.J.C., Van Leeuwen F.X.R., Dormans J.A.M.A., Van Logten M.J. (1986). "The subchronic oral toxicity of the beta isomer of hexachlorocyclohexane in rats". *Fundamental and Applied Toxicology*, 6:623-627.
- Vemulapalli G.K. (1993). "Physical Chemistry". Prentice Hall. Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA: 844-848.
- Veyseyre A., Moutard K., Ferrari C., Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G., Capodoglio G. and Boutron C. (2001). "Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results". *Atmospheric Environment*, 35: 415-425.
- Vilanova R.M., Fernandez P., Martinez C. and Grimalt J.O. 2001. Polycyclic aromatic Hydrocarbons in remote mountain lake waters. *Journal Environ. Qual.*, 30: 1286-1295.
- Villa S., Herbert B.M.J., Halsall C.J., Jones K.C., Thomas G.O. and Kallenborn R. (2004). SETAC workshop "The role of high mountains in the global transport of Persistent Organic Pollutants". Milan 1-3 July.
- Villa S.; Finizio A.; Riaz Diaz R.; Vighi, M. (2003b). "Distribution of organochlorine pesticides in pine needles of an oceanic island: the case of Tenerife (Canary Islands, Spain)". *Water Air Soil Pollut.* 146, 335-349.
- Villa S.; Vighi M.; Maggi V.; Finizio, A.; Bolzacchini, E. (2003a). "Historical trends of organochlorine pesticides in an Alpine glacier". *J. Atmos. Chem.* 46, 295-311.
- Voldner E.C., Li Y.F. (1995). "Global usage of persistent organochlorines." *The Science of the Total Environment*, 160/161: 201-210.
- Wang X.M., Ding X., Mai B.X., Xie Z.Q., Xiang C.H., Sun L.G., Sheng G.Y., Fu J.M., Zeng E.Y. (2005). "Polybrominated diphenyl ethers in airborne particulates collected during a research expedition from the Bohai Sea to the Arctic". *Environmental Science & Technology* 39; 7803–7809
- Wania F.; Mackay D. (1995). "A global distribution model for persistent organic chemicals". *Science of Total Environment* 160/161, 211-232.
- Wania F. (1999). "On the origin of elevated levels of persistent chemicals in the environment ESPR". *Environmental Science pollution Res.*, 6: 11-19.
- Wania F. and Mackay D. (1996). "Tracking the distribution of persistent organic pollutants". *Environmental Science & Technology*, 30: 390A-396A.

- Wania F. E Mackay D. (1996) "Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions." *Ambio* 22:10-18
- Wania F.; Hoff J.T.; Jia C.Q.; Mackay, D. (1998) "The effects of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals". *Environ. Poll.* 102, 25-41
- Wania F.; Mackay D. (1996) "Tracking the distribution of persistent organic pollutants". *Environmental Science & Technology*, 30:390A-396A
- Wania, F., Dugani C.B., (2003). "Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models". *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 (6): 1252–1261.
- Weber K. E Goerke H. (2003). "Persistent organic pollutants (POPs) in Antarctic fish: levels, patterns and changes". *Chemosphere* 53:667-678.
- Weber R.R.E Montne R.C. (1990). "Distribution of organochlorines in the atmosphere of the South Atlantic and Antarctic Oceans." In Kurtz Long Range Transport of pesticides. Lewis Publishers.
- Willet K.L., Ulrich E.M. And Hites R.A. (1998). "Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers" *Environmental Science & Technology* Vol 32 n°15 .
- Willett K.L., Ulrich E.M. and Hites R.A. (1998). "Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers". *Environmental Science & Technology*, 32: 2197-2207.
- Wolkers, H., van Bavel, B., Derocher, A.E., Wiig, O., Kovacs, K.M., Lydersen, C., Lindstrom, G., (2004). "Congener-specific accumulation and food chain transfer of polybrominated diphenyl ethers in two Arctic Food Chains". *Environmental Science & Technology* 38, 1667–1674.
- Wu W.Z.; Schramm K.-W.; Henkelmann, B.; Xu, Y.; Yediler, A.; Kettrup, A. (1997). "PCDD/Fs, PCBs, HCHs and HCB in sediments and soils of Ya-Er Lake area in China: results on residual levels and correlation to the organic carbon and the particle size". *Chemosphere*, 34: 191-202
- Xiao. H., Li, N. Q., Wania, F. (2004). "Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for α -, β -, and γ -hexachlorocyclohexane" *J. Chem. Eng. Data* 49, 173–185.

- Zoetemann B.C.J., Harmsen, K., Linders, J.B.H.J. (1980).“Persistent organic pollutants in river water and ground water of the Netherlands”. Chemosphere. 9:231-249.